



Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque

Julien Dégoulangue

► To cite this version:

Julien Dégoulangue. Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2008. Français. NNT : . tel-01339072

HAL Id: tel-01339072

<https://hal.science/tel-01339072>

Submitted on 29 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Mécanique des fluides Energétique et Procédés »

préparée au laboratoire : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale « ***Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production*** »

par

Julien DEGOULANGE

Soutenance prévue le 12 décembre 2008

Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque

Directeurs de thèse :

Christian TRASSY
Isabelle PERICHAUD

JURY

G. FLAMANT
M. LEMITI
C. TRASSY
I. PERICHAUD
Y. DELANNOY
T. MARGARIA
A. GABRIEL

Président et rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé conjointement aux laboratoires EPM-SIMAP (Grenoble) et IM2NP (Université Paul Cézanne Marseille), avec le financement de l'ADEME, du CNRS et de FerroPem.

Mes premiers remerciements vont aux membres du jury de cette thèse. Je remercie particulièrement Mr Gilles Flamant, directeur de recherche au laboratoire PROMES, et Mr Mustapha Lemiti, professeur à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté la charge de rapporteur de ce travail. Je suis reconnaissant envers André Claverie, ingénieur ADEME et Thomas Margaria, ingénieur FerroPem d'avoir supervisé mes travaux tout au long de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur et ma co-directrice de thèse. D'abord, à Christian Trassy, que je remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et son encadrement pluridisciplinaire. Je remercie vivement Isabelle Périchaud de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances sur l'interaction des impuretés sur les propriétés électriques. Je remercie également les autres co-encadrants de cette thèse : Armand Gabriel et Marie-Christine Record pour la partie thermodynamique, Yves Delannoy pour la modélisation numérique et Santo Martinuzzi pour son expertise dans la caractérisation électrique du silicium.

Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du laboratoire EPM-SIMAP : Le reste de l'équipe « plasma » (Guy, Jean-Gaël mais aussi David, Erwann, Jed, Blandine), l'équipe technique et administrative (Christian, Denis, Jean-Pierre, Patrick et Pascale), ainsi que les chercheurs, les doctorants et post-doctorants. Grâce à eux, j'ai apprécié l'ambiance de travail au laboratoire.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du projet PHOTOSIL et plus spécialement François Cocco, Daniel Bernou et Laurent Neulat de FerroPem, Roland Einhaus d'Apollon Solar, ainsi que l'ensemble du personnel du CEA, d'EFD Induction et de Cyberstar.

Je suis aussi redevable à Danielle Gonnet, CNRS Solaize, Agnès Kircher, FerroPem, Christiane Dubois, INSA Lyon, pour leurs analyses chimiques.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I : Introduction	1
Chapitre II : Le silicium dans l'industrie photovoltaïque.....	5
II-1. Les matériaux photovoltaïques.....	5
II-2. L'industrie photovoltaïque	7
II-3. Demande en silicium de qualité photovoltaïque	8
II-4. Définition du silicium de qualité solaire	11
Chapitre III : Du silicium à la cellule solaire.....	13
III-1. Quelques propriétés du silicium	13
III-2. Les impuretés dans le silicium	13
III-2-1. Solubilités des impuretés dans le silicium solide	14
III-2-2. Diffusion des impuretés dans le silicium solide	14
III-2-3. Les impuretés dopantes	15
III-2-4. Les impuretés métalliques	16
III-2-4-1. Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane	16
III-2-4-2. Diffuseurs rapides : exemple du fer	17
III-3. Les défauts	17
III-3-1. Les dislocations	18
III-3-2. Les joints de grains	18
III-4. Le silicium métallurgique	18
III-4-1. Elaboration du silicium métallurgique	18
III-4-2. Composition chimique du silicium métallurgique	19
III-5. La purification de silicium	20
III-5-1. Procédé par voie gazeuse (exemple SIEMENS)	20
III-5-2. Utilisation de matières premières très pures.....	22
III-5-3. Purification par laitier	22
III-5-4. Traitement par plasma	22
III-5-5. Vapeur d'eau dans un four solaire.....	23
III-5-6. Traitements avec des acides	23
III-5-7. Traitement à basse pression	23
III-5-8. Solidification à partir d'un alliage Si-Al	23
III-6. Le procédé PHOTOSIL	24
III-7. Cristallisation des lingots.....	26
III-8. La cellule solaire au silicium cristallin	28
III-8-1. La jonction p-n.....	28
III-8-2. La cellule photovoltaïque	28
III-8-3. Amélioration des propriétés électriques de la cellule.....	29
III-8-3-1. L'effet getter.....	29
III-8-3-1-1. Effet getter par diffusion superficielle de phosphore.....	30
III-8-3-1-2. Effet getter par alliage aluminium-silicium	31

III-8-3-2. Hydrogénation.....	32
Chapitre IV : Etude thermodynamique des procédés de purification de silicium métallurgique.....	33
IV-1. Etude Bibliographique	34
IV-1-1. Etude microstructurale dans le silicium métallurgique	34
IV-1-1-1. Le bore	34
IV-1-1-2. Le phosphore.....	35
IV-1-1-3. L'oxygène	35
IV-1-1-4. Les scories.....	35
IV-1-1-5. Les carbures	35
IV-1-1-6. Précipités intergranulaires.....	35
IV-1-2. Interaction bore-oxygène dans le silicium liquide	36
IV-1-3. Elimination du phosphore	37
IV-1-3-1. Evaporation à basse pression	37
IV-1-3-2. Evaporation à basse pression avec un canon à électrons	38
IV-1-3-3. Ségrégation à partir de la solidification d'un alliage Al-Si.....	39
IV-1-4. Volatilisation du bore avec de la vapeur d'eau	40
IV-1-5. Volatilisation du bore sous un plasma (Ar+H ₂ +H ₂ O)	40
IV-1-6. Autres études thermodynamiques	41
IV-1-6-1. Le bore	41
IV-1-6-2. Le phosphore.....	42
IV-1-7. Analyse critique sur les différentes études.....	42
IV-1-8. Objectifs de l'étude thermodynamique	42
IV-2. Etude thermodynamique	43
IV-2-1. La base de données silicium liquide de Factsage	43
IV-2-1-1. Spectrométrie de masse avec cellule d'effusion	44
IV-2-1-2. Equilibre chimique (exemple du bore).....	44
IV-2-1-3. Vérification de la base de données.....	45
IV-2-1-3-1. Le bore	45
IV-2-1-3-2. Le phosphore	47
IV-2-1-3-3. Solubilité du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans le silicium liquide	48
IV-2-2. Les divergences et les manques de la base de données.....	51
IV-2-3. Les calculs thermodynamiques	51
IV-2-3-1. Forme chimique du bore et du phosphore dans le silicium métallurgique	51
IV-2-3-2. Calculs du ratio gaz/silicium liquide	54
IV-2-3-3. Elimination du phosphore	55
IV-2-3-3-1. Evaporation à basse pression (ou sous argon)	55
IV-2-3-3-2. Volatilisation sous azote	55
IV-2-3-3-3. Ségrégation par ajout d'aluminium	57
IV-2-3-4. Elimination du bore.....	58
IV-2-3-4-1. Traitement H ₂	58
IV-2-3-4-2. Traitement O ₂	59
IV-2-3-4-3. Traitement H ₂ et O ₂	60
IV-3. Expérimentations.....	63
IV-3-1. Elimination du phosphore	63

IV-3-1-1. Evaporation thermique	63
IV-3-1-2. Evaporation réactive sous azote (traitement sous plasma Ar-N ₂)	64
IV-3-1-3. Ségrégation par ajout d'aluminium	65
IV-3-2. Elimination du bore	67
IV-3-2-1. Traitement H ₂	67
IV-3-2-2. Traitement H ₂ +O ₂	68
IV-3-2-2-1. Influence du débit de O ₂	68
IV-3-2-2-2. Influence du débit de H ₂	69
IV-4. Divergence entre les calculs thermodynamiques et les expériences	70
IV-5. Hypothèse sur le mécanisme de volatilisation du bore par un plasma	
Ar+O₂+H₂.....	71
IV-5-1. Espèces présentes dans un plasma Ar + O ₂ + H ₂	71
IV-5-2. Mécanismes envisagés pour l'élimination du bore	72
Conclusion	74
Chapitre V : Le procédé de purification de silicium par plasma couplé à un brassage électromagnétique	76
V-1. Traitement du silicium par plasma	77
V-1-1. Rappels sur les plasmas	77
V-1-1-1. Généralités	77
V-1-1-2. Plasma inductif	77
V-1-1-3. Propriétés des plasmas thermiques	77
V-1-1-3-1. Propriétés thermodynamiques	77
V-1-1-3-2. Conductivité thermique	78
V-1-1-3-3. Conductivité électrique	79
V-1-1-3-4. Viscosité	79
V-1-2. Description du pilote de laboratoire	80
V-1-2-1. Principe de la purification par plasma du silicium brassé par des forces électromagnétiques	82
V-1-2-2. Le creuset froid	83
V-1-2-3. Le creuset froid garni silice	84
V-1-2-4. La torche plasma	85
V-1-2-5. Le distributeur de poudres	86
V-1-2-6. Analyse des gaz de sortie par ICP-OES	87
V-1-2-7. Suivi de la fréquence d'induction MF	87
V-1-3. Protocole expérimental	87
V-1-4. Les impuretés éliminées par un traitement plasma Ar+O ₂ +H ₂	89
V-2. Brassage électromagnétique du silicium	92
V-2-1. Etude numérique	92
V-2-1-1. Validation expérimentale du modèle numérique	92
V-2-1-2. Description du modèle numérique	94
V-2-1-3. Le maillage	96
V-2-1-4. Paramètres du brassage	97
V-2-1-4-1. Matériau du creuset	98
V-2-1-4-2. Fréquence d'induction	99
V-2-1-4-3. Puissance d'induction	100

V-2-1-5. Effet de l'arrêt du brassage électromagnétique sur la température de surface du silicium en présence de plasma	101
V-2-2. Expériences de brassage en creuset froid	102
V-2-2-1. Mesure expérimentale de la constante de temps due au brassage	102
V-2-2-2. Essais expérimentaux d'arrêt du brassage	104
V-3. Effet du mode d'injection des gaz réactifs : exemple d'un plasma Ar-O₂ sur une cible en graphite chauffée par induction.....	107
V-3-1. Mécanisme d'oxydation du graphite	107
V-3-2. Calculs thermodynamiques.....	108
V-3-2-1. Réaction d'oxydation	108
V-3-2-2. Décomposition de CO/CO ₂	109
V-3-2-3. Etalonnage de l'ICP en carbone et l'oxygène	109
V-3-3. Mise en œuvre expérimentale	110
V-3-3-1. Dispositif expérimental	110
V-3-3-2. Protocole expérimental	111
V-3-4. Etude paramétrique de la réactivité d'un plasma Ar-O ₂ / graphite	112
V-3-4-1. Les paramètres du traitement	112
V-3-4-2. Essais spécifiques	113
V-3-4-3. Taux de réactivité	113
V-3-4-4. Profils de gravure suivant le mode d'injection de l'oxygène	114
V-3-4-5. Réactivité du graphite suivant le mode d'injection de l'oxygène	116
V-3-4-6. Profils de gravure en coupe des différentes géométries d'injection.....	117
V-3-5. Effet de la torche plasma sur le champ électromagnétique	119
V-3-5-1. Répulsion du champ électromagnétique	119
V-3-5-2. Réactivité du graphite sous Ar+O ₂ (effet plasma).....	120
V-3-5-3. Effet de la puissance plasma	121
V-3-5-4. Effet du débit plasmagène	121
V-3-5-5. Effet du débit d'oxygène	122
V-4. Effet de l'injection des gaz réactifs : exemple d'un plasma Ar-O₂-H₂ sur une cible en bore fritté	123
V-4-1. Mécanisme d'oxydation du bore	123
V-4-2. Calculs thermodynamiques.....	123
V-4-3. Mise en œuvre expérimentale.....	125
V-4-3-1. Dispositif expérimental	125
V-4-3-2. Protocole expérimental	126
V-4-4. Etude paramétrique de la réactivité du bore par un plasma Ar-O ₂ -H ₂	126
V-4-5. Résultats transposables au traitement du silicium liquide	127
V-5. Optimisation du procédé de purification de silicium	128
V-5-1. Injection des gaz réactifs	128
V-5-1-1. Injection d'oxygène.....	128
V-5-1-2. Injection d'hydrogène.....	128
V-5-2. Température du silicium liquide.....	130
V-5-2-1. Surchauffe du silicium avant traitement.....	130
V-5-2-2. Effet de la température du silicium avec les mêmes conditions plasma	131
V-5-2-3. Effet de la température sur la volatilisation du bore en limite de formation de silice... 132	

V-5-3. Cinétiques de volatilisation du bore	133
V-5-3-1. Cinétique en creuset froid avec oxygène dans le flux injecteur	134
V-5-3-2. Cinétique en creuset froid chemisé avec oxygène par le flux injecteur	135
V-5-3-3. Creuset garni silice avec oxygène dans le flux plasmagène.....	135
V-5-4. Difficultés dans la compréhension du procédé	136
V-6. Production de silicium purifié par plasma	137
V-6-1. Traitements plasma avec l’oxygène dans l’injecteur.....	137
V-6-2. Traitements plasma avec l’oxygène dans le gaz plasmagène.....	137
V-6-2-1. Purification sur un silicium UMG2 standard	138
V-6-2-2. Purification sur un silicium UMG2 à faible teneur en bore	138
Conclusion	140
.....	141
Chapitre VI : Caractérisations du silicium purifié	142
VI-1. Caractérisations chimiques	142
VI-1-1. Analyses chimiques.....	142
VI-1-1-1. Silicium cristallisé ASX17.....	143
VI-1-1-2. Comparaisons des différentes analyses.....	144
VI-1-2. Analyse des joints de grain.....	145
VI-1-3. Ségrégation du bore aux joints de grains	147
VI-2. Caractérisation optique.....	148
VI-3. Caractérisations électriques	150
VI-3-1. Basculement du lingot du type p vers le type n	150
VI-3-2. Résistivité du lingot ASX17.....	151
VI-3-3. Effet de la compensation	151
VI-3-4. Mesures des longueurs de diffusion sur les plaquettes	152
VI-3-4-1. Le matériau brut.....	152
VI-3-4-2. La diffusion phosphore	152
VI-3-4-3. Le recuit Al-Si à 880°C.....	154
V-3-4-4. Bilan des caractérisations électriques.....	155
VI-3-5. Les cellules photovoltaïques	156
VI-3-5-1. Lingots antérieurs.....	156
VI-3-5-2. Cellules réalisées avec des plaquettes issues du lingot ASX17	156
Conclusion	159
Conclusion générale	161
Annexe A : Rappels de thermodynamique	163
A-1. Coefficient d’activité d’un élément i dans une solution	163
A-2. Solution idéale.....	163
A-3. Loi de Raoult.....	163
A-4. Loi de Henry	163
A-5. Coefficients d’interaction (de Wagner)	164
A-6. Solution régulière.....	164
Annexe B : les techniques d’analyses chimiques	165
B-1. Spectrométrie d’émission optique par plasma inductif (ICP OES)	165

B-3. La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	170
B-4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	171
Annexe C : les techniques de caractérisations électriques	173
C-1. Préparation des échantillons.....	173
C-1-1. Diode mesa n+p	173
C-1-2. Diode MIS (Métal Isolant Semiconducteur).....	173
C-2. Réponses spectrales : rendement quantique et longueur de diffusion des porteurs minoritaires.....	173
C-3. LBIC- cartographie en photocourant et longueur de diffusion	176
Références bibliographiques	177

Chapitre I : Introduction

Avec l'épuisement progressif des sources d'énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) et des besoins énergétiques toujours croissants, les énergies renouvelables joueront à l'avenir un rôle de plus en plus important dans nos sociétés.

La plus forte croissance parmi les énergies renouvelables, 30% en moyenne par an sur les dix dernières années, est le fait de l'énergie solaire photovoltaïque. La conversion directe du rayonnement solaire en électricité est son principal avantage. Le principal inconvénient de cette source d'énergie est son coût. Actuellement cette industrie est donc soutenue par des politiques nationales, qui permettent aux pays de réduire leur dépendance énergétique et de respecter leurs engagements concernant leurs émissions de gaz à effet de serre.

L'augmentation de la production de cellules photovoltaïques et l'amélioration des procédés existants devraient permettre à terme de réduire les coûts de cette technologie (le coût du watt « installé »), pour en faire une énergie plus rentable. Mais la croissance brutale de ce marché a provoqué depuis 4 ans environ une pénurie de matières premières. Le matériau principal des cellules photovoltaïques est le silicium. Il est abondant dans la nature, combiné à l'oxygène sous forme d'oxydes (silice, silicates). La réduction de la silice (minerais de quartz) par le carbone (bois, charbon, houille, pétrole) produit un silicium bon marché (2 €/kg) mais de faible pureté (99%). Pour respecter les critères de pureté du silicium de qualité solaire, le silicium métallurgique est actuellement purifié par voie chimique, cette technique est chère car très énergétivore et nécessite des installations très lourdes, la production s'adapte difficilement à la forte demande en matériau.

Depuis le krach pétrolier de 1973, de nombreuses études ont été réalisées dans le but de créer une nouvelle voie de production de silicium de qualité solaire, en simplifiant le procédé de distillation en phase gazeuse, ou en purifiant le silicium à l'aide de techniques métallurgiques. En effet les critères de pureté pour l'industrie solaire sont moins contraignants que pour l'industrie électronique.

A cause de la pénurie en silicium solaire, la plupart des fabricants de cellules photovoltaïques se tournent aujourd'hui vers le silicium purifié par des voies métallurgiques (Dow Corning, Elkem, Timminco, JFE Steel...). La majorité des impuretés présentes dans le silicium métallurgique sont extraites par ségrégation, car les impuretés métalliques ont un faible coefficient de ségrégation. Ce n'est pas le cas des dopants (bore, phosphore), qui se révèlent difficiles ou impossibles à extraire du silicium par des techniques métallurgiques.

Le bore est l'élément qui paraît le plus critique dans la purification de silicium par des voies métallurgiques. Sa concentration doit se situer autour du $\mu\text{g/g}$ [1] dans le silicium solaire. Or le silicium métallurgique contient une concentration en bore comprise entre 5 et 50 $\mu\text{g/g}$. La purification en bore est difficile car son coefficient de ségrégation est élevé ($k=0.8$), sa pression de vapeur est très faible, et le bore forme des oxydes peu volatils.

En ce qui concerne le phosphore, sa concentration atomique doit toujours être inférieure à la concentration en bore, en effet la majorité des procédés cellules solaires sont réalisées actuellement avec du silicium de type P.

Le traitement par un plasma d'argon, oxygène et hydrogène est une technique efficace pour volatiliser le bore sans apporter de contaminations. Il permet aussi une légère purification du silicium en carbone, calcium et aluminium. Néanmoins cette technique nécessite des quantités d'électricité et d'argon important. La faisabilité de cette technique a été démontrée à l'échelle de 300kg [2], mais la viabilité économique de cette technique reste à démontrer.

Le CNRS, avec ses partenaires FerroPem, Apollon Solar et le CEA, travaille depuis plus de 10 ans sur la faisabilité technique de la production de silicium de qualité solaire en combinant des traitements métallurgiques (ségrégations) et plasma avec une solidification unidirectionnelle.

Les résultats encourageants à l'échelle de 10 kg [3] ont conduit à la construction du pilote semi-industriel PHOTOSIL.

Le projet pré-industriel PHOTOSIL est à l'origine de cette thèse et certains thèmes de recherches abordés dans cette thèse ont aussi été guidés par les besoins du projet.

PHOTOSIL, pour Production Simplifiée du Silicium de qualité Photovoltaïque, est un consortium d'industriels (FerroPem, Apollon Solar, EFD, Cyberstar) et d'organismes de recherches (le CEA et le CNRS). Ce projet bénéficie du soutien financier de l'ADEME, de la région Rhône Alpes, ainsi que du département de Savoie.

Ferropem (groupe FerroAtlantica) est le second producteur mondial de silicium métallurgique ; son expertise dans le choix des matières premières et son procédé de purification par bullage d'air fournit un silicium de qualité métallurgique améliorée.

Pour la partie purification par plasma inductif l'objectif est de diviser la concentration en bore dans le silicium métallurgique amélioré par un facteur 3 ou 4. Le projet s'appuie en grande partie sur les connaissances du CNRS, puisqu'il faut non seulement valider la possibilité technique du transfert à 60 kg (voire 120 kg) mais aussi s'assurer de la viabilité économique du procédé. Il s'agit d'une étape critique du procédé PHOTOSIL, car à ce jour aucune entreprise n'a démontré la viabilité économique d'une purification de silicium par plasma.

Apollon Solar (filiale du groupe EDF Energies Nouvelles) apporte son expertise sur la cristallisation aidée par les compétences techniques du fabricant du four de cristallisation Cyberstar. Le CEA apporte ses compétences dans le transfert à l'échelle industrielle, il s'implique donc aux différentes étapes du procédé. Il possède aussi un savoir faire dans la réalisation de cellules photovoltaïques notamment avec des installations spécifiques (plateforme RESTAURE).

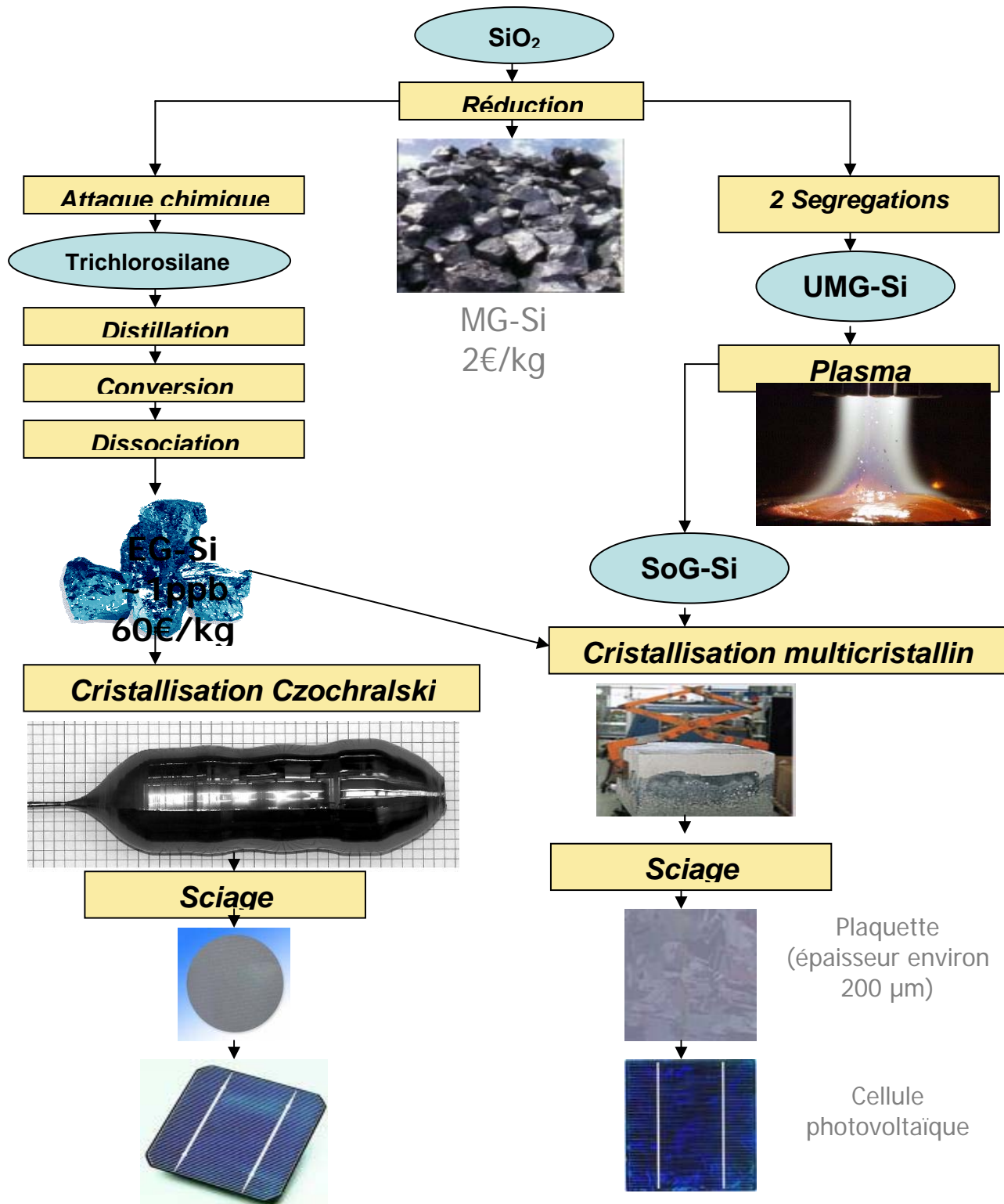


Figure I-1 filière du silicium pour le photovoltaïque ; à gauche la voie chimique en phase gazeuse et à droite la voie métallurgique explorée par le projet PHOTOSIL.

Objectifs de la thèse

Cette étude porte essentiellement sur la purification du silicium métallurgique en bore par un procédé couplant un plasma inductif ($\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$) avec un brassage électromagnétique du silicium. Les phénomènes intervenants au cours de ce procédé posent de nombreux verrous scientifiques : transfert de masse, réactions chimiques, cinétique d'élimination, forme chimique des espèces, répartition des espèces du plasma à la surface du silicium. Le premier objectif de ces travaux est l'amélioration de la compréhension du procédé par une étude thermodynamique couplée à des caractérisations chimiques. Le deuxième objectif est l'optimisation du procédé pour juger la faisabilité technique de purifier du silicium métallurgique pour des applications photovoltaïques par la combinaison de ségrégations avec un traitement plasma.

Plan de la thèse

Le plan de cette thèse s'articule autour du procédé de purification. Ainsi après avoir présenté dans le premier chapitre le contexte dans lequel s'inscrivent nos travaux de recherches, le deuxième chapitre montre la place du silicium cristallin dans l'industrie photovoltaïque.

Le troisième chapitre aborde les impuretés et les défauts dans le silicium, il présente les différents procédés d'élaboration du silicium de qualité solaire. Il se termine par la description des différentes étapes de la réalisation d'une cellule solaire.

Le quatrième chapitre étudie, à l'aide de données et d'outils thermodynamiques, la forme chimique des impuretés, dans le silicium et dans les gaz. La confrontation entre les calculs thermodynamiques et les analyses chimiques des gaz de sortie aboutit à une hypothèse sur le mécanisme réactionnel de volatilisation du bore par un plasma $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$.

Le cinquième chapitre se concentre sur l'étude expérimentale et numérique du procédé de purification par plasma inductif couplé à un brassage électromagnétique du silicium. L'objectif de ces études est de mieux cerner les étapes liées à la purification du silicium dans notre procédé:

- Le brassage électromagnétique du silicium
- la répartition des espèces réactives à la surface du silicium
- l'influence de différents paramètres (température du silicium, injection des gaz)

Le sixième chapitre est consacré à la caractérisation du silicium purifié par nos procédés : analyses chimiques et électriques. Les résultats obtenus ont permis d'évaluer la qualité photovoltaïque du matériau purifié et de mettre en évidence les facteurs limitant les propriétés électriques du matériau et des cellules.

La conclusion essayera de dégager les perspectives, tant techniques que scientifiques, sur la faisabilité et la viabilité économique de cette nouvelle filière de purification de silicium.

Chapitre II : Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

Ce chapitre est destiné à introduire le contexte économique. En effet la place du silicium dans l'industrie photovoltaïque et la pénurie actuelle en silicium de qualité photovoltaïque mettent en évidence les enjeux de nos recherches.

II-1. Les matériaux photovoltaïques

Les cellules solaires sont des dispositifs à base de semi-conducteurs qui convertissent la lumière solaire en énergie électrique en utilisant « l'effet photovoltaïque ».

Actuellement les matériaux utilisés se distinguent suivant quatre branches principales :

- le silicium cristallin
- les couches minces
- les composants III-V (colonne 3 et 5 de la classification périodique)
- les concepts innovants (cellules organiques, cellules à colorant...)

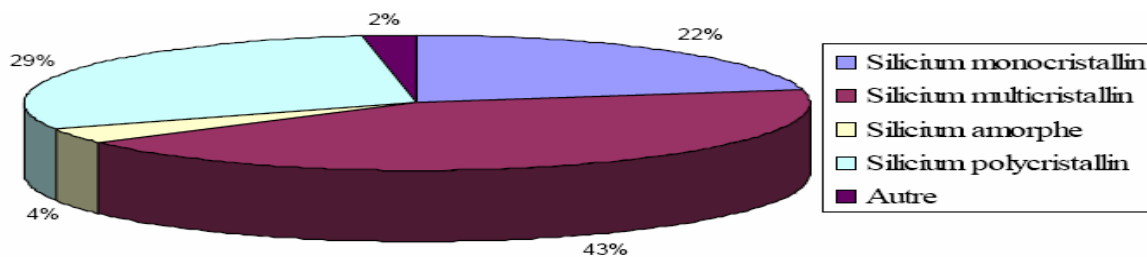


Figure 3 : Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2005. D'après [3].

Figure II-1 Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2005 [4]

Toutes ces filières coexistent bien qu'ayant des rendements, des coûts (exprimés généralement en €/W installé) et des durées de vie différentes (figure II-2).

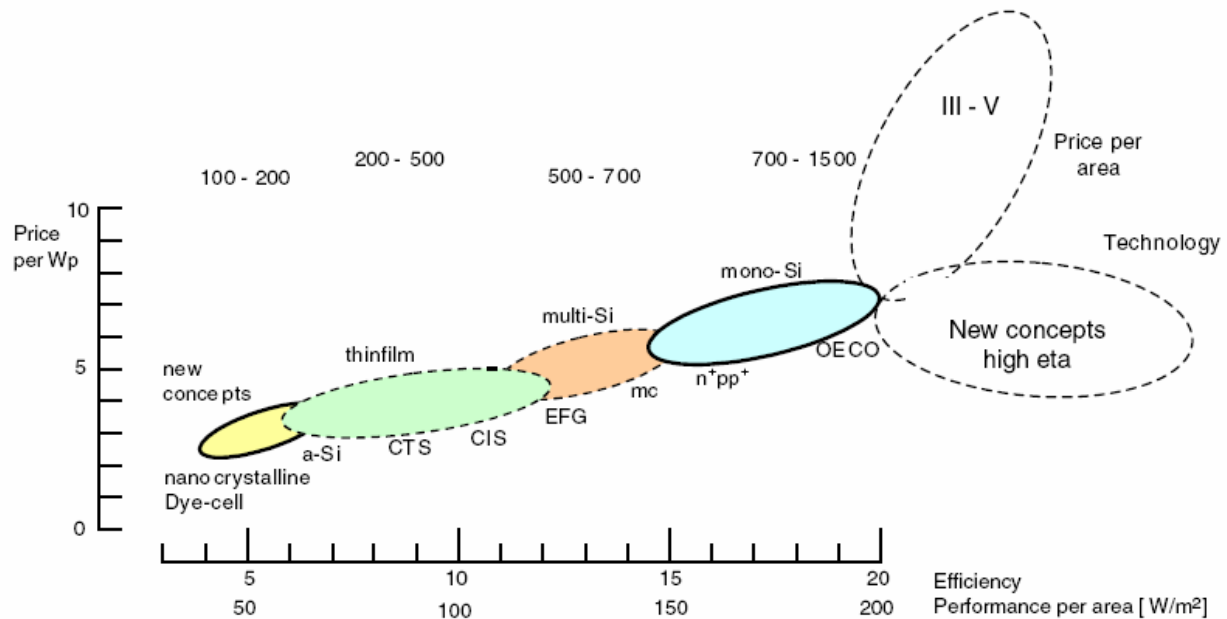


Figure II-2 Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie [5]

Les cellules organiques présentent des coûts plus faibles, mais leurs rendements sont les plus faibles et surtout leur stabilité dans le temps est à l'heure actuelle insuffisante (durée de vie de 1000 à 5000 h).

Les couches minces présentent le net avantage d'utiliser très peu de matériau (couche micrométrique). Mais pour obtenir des rendements intéressants les matériaux utilisés sont du CIS (Cuivre Indium Sélénium), CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) CdTe (Cadmium-Tellure) or la disponibilité des matières premières et les contraintes environnementales liées à la toxicité de certains des matériaux risquent de limiter leur expansion [6].

Les couches minces à base de silicium semblent une technologie prometteuse car elles bénéficient, encore plus que les autres technologies cellules, des avancées de la microélectronique. Certaines centrales photovoltaïques sont réalisées avec cette technologie car le coût du watt installé est un des plus faibles. Mais les rendements de conversion de ces cellules restent actuellement nettement inférieurs au silicium cristallin.

Le silicium cristallin reste le matériau principal du photovoltaïque et malgré les innovations attendues dans les technologies couches minces, on considère qu'en 2030, le silicium cristallin représentera encore 80% des cellules photovoltaïques produites.

En effet l'absorption optique du silicium permet une exploitation satisfaisante du spectre du soleil. Le silicium est aussi un élément abondant sur terre et sans doute le mieux connu des scientifiques suite aux recherches sur les technologies de fabrication pour l'industrie du semi-conducteur.

II-2. L'industrie photovoltaïque

Après la réalisation des premières cellules photovoltaïques pour l'industrie spatiale en 1954 [7], les premiers panneaux photovoltaïques, jusqu'à la fin des années 1990, furent dédiés à l'électrification de sites isolés (off-grids). Grâce à la politique nationale de certains pays comme l'Allemagne ou le Japon, cette source d'énergie est désormais majoritairement employée pour l'équipement de sites raccordés au réseau (grid connected).

Actuellement le marché du photovoltaïque prend de l'ampleur : la production de cellules photovoltaïques s'établit à 3,8 GWc pour l'année 2007 (figure II-3). La croissance de la production est d'environ 50% par rapport à 2006, la production cumulée est de 12,4 GWc.

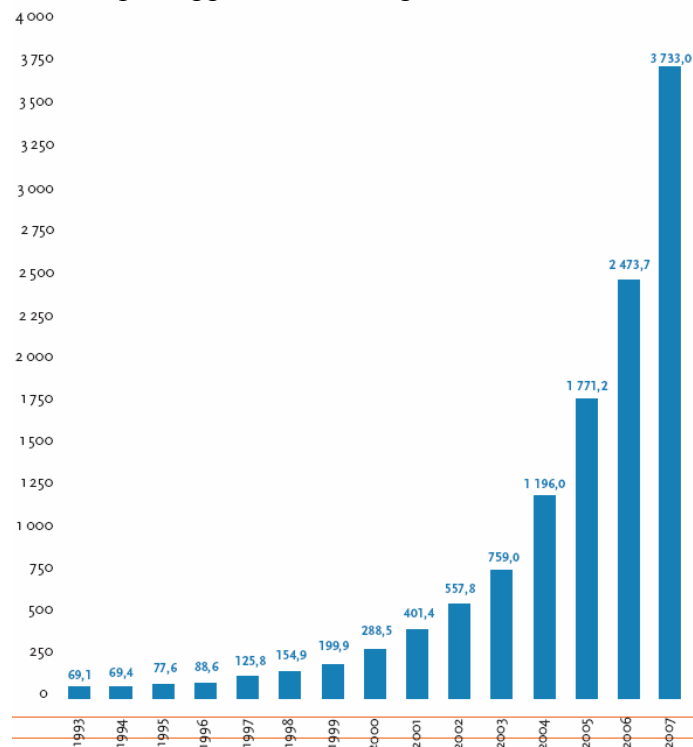


Figure II-3 Evolution de la puissance photovoltaïque installée au cours du temps [8]

Néanmoins sa contribution globale dans la production d'électricité reste faible, 0.12% de la production mondiale d'électricité, mais dans l'hypothèse d'une croissance annuelle de 25%, l'industrie photovoltaïque contribuerait à 10% des besoins en électricité mondiale vers les années 2040 (figure II-4).

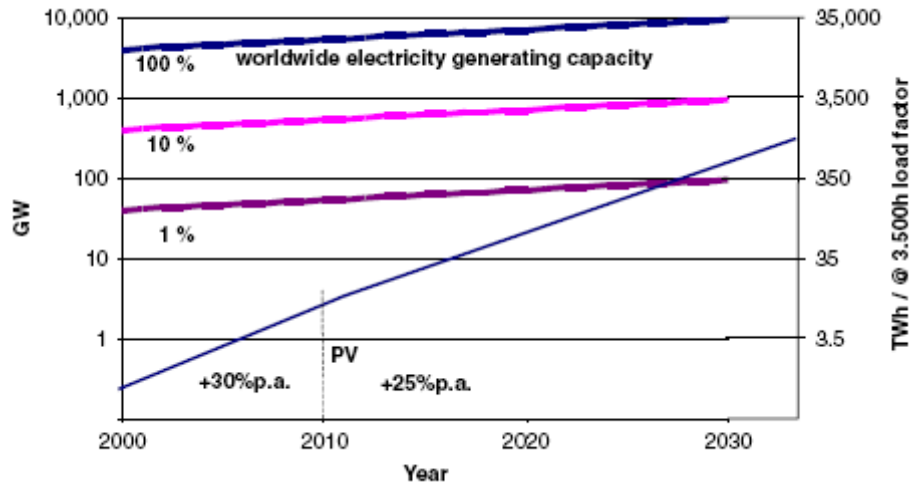


Figure II-4 Courbes de prédiction de la production d'électricité dans le monde [5]

Le photovoltaïque apparaît comme une source d'énergie prometteuse disponible pour tous en de grande quantité. Contrairement aux énergies fossiles, le coût de l'énergie solaire diminue, et elle serait déjà compétitive [9]. D'autres experts pensent que l'énergie photovoltaïque deviendra compétitive aux alentours de 2020-2030 suivant l'ensoleillement des régions.

Mais pour atteindre un tel objectif, l'industrie photovoltaïque doit pouvoir garantir une baisse des coûts pour se situer en dessous de 1€/W installé. Dans cette optique, la garantie de l'approvisionnement en matières premières (silicium, indium, sélénium, tellure, cadmium...) est indispensable.

II-3. Demande en silicium de qualité photovoltaïque

La croissance continue et soutenue de l'industrie photovoltaïque impose une production plus importante de silicium de qualité photovoltaïque. Actuellement la demande en silicium pour l'industrie photovoltaïque est quasiment équivalente à la demande de l'industrie électronique. Il est donc impossible de fonctionner comme jusqu'au début des années 2000, où l'industrie photovoltaïque utilisait les rebuts et rejets de l'industrie électroniques (« scraps »). L'industrie chimique purifiant le silicium métallurgique (Wacker, Hemlock, REC...) a visiblement sous-estimé la croissance du marché du photovoltaïque. Or vu les infrastructures nécessaires à l'affinage du silicium (site classé SEVESO et investissement supérieur au milliard de dollars), l'offre en matériau de qualité électronique ne peut pas s'adapter à la très forte demande du marché du photovoltaïque.

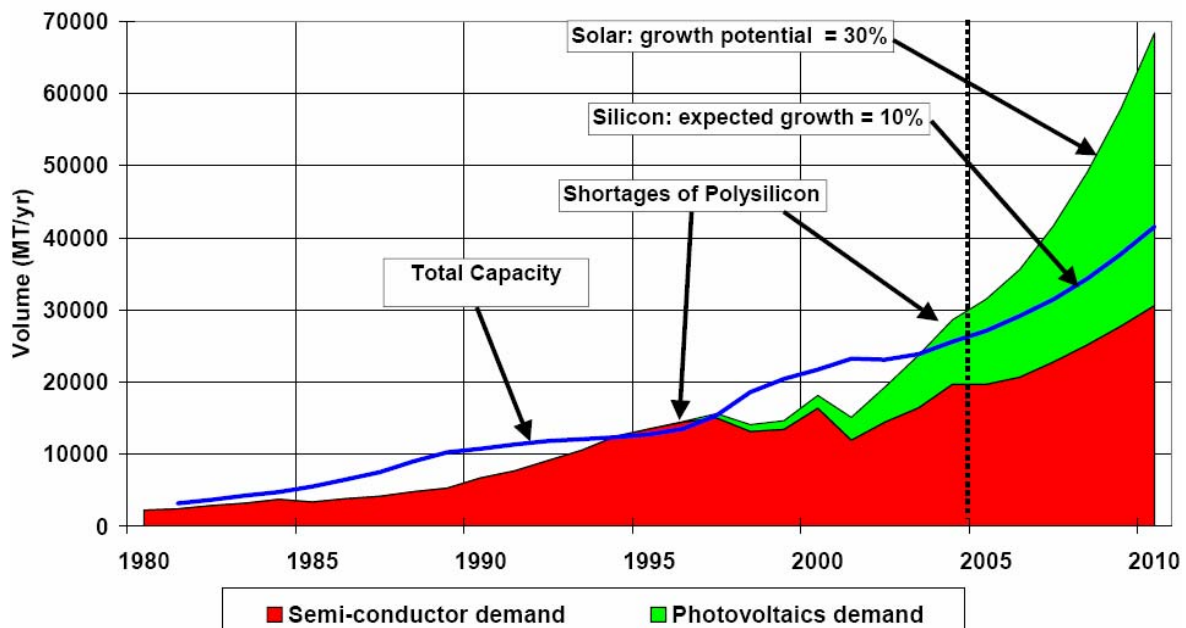


Figure II-5 Evolution de la production et de la demande en silicium [10]

Depuis environ quatre ans, la production de silicium de qualité électronique ou photovoltaïque est inférieure à la demande (figure II-5) ; il y a donc une pénurie. En 2007, la production s'établit à environ 50 000 tonnes, alors que la demande approche les 75 000 tonnes. Les producteurs de silicium de qualité solaire tente actuellement de répondre à cette demande puisque la production devrait passer de 50 000 à plus de 200 000 tonnes, beaucoup d'entreprises s'introduisent dans ce marché (tableau II-1).

Producteur	Procédé	Capacité de production en tonne			
		2007	2008	2009	2010
Hemlock(US)	Siemens	14 500	19 000	27 500	31 750
Wacker(All)		10 000	10 000	15 000	22 000
REC (Nor)		5 850	7 000	13 500	20 000
Tokuyama(Ja)		5 400	5 400	8 000	8 000
MEMC (US)		4 000	4 500	6 700	6 700
Mitsubishi (Ja)		2 750	2 750	4 000	4 000
Sumitomo (Ja)		1 300	1 400	1 400	1 400
Bécancour(CAN)	Métallurgique	-	-	14 400	> 14 400
DC Chemical	Siemens	-	5 000	10 000	> 10 000
M.Setek (Ja)		500	4 000	6 000	10 000
Dow Corning(US)	Métallurgique	3 000	3 000	3 000	10 000
Silfab (It)	Siemens	-	-	5 000	10 000
Elkem Solar (Nor)	Métallurgique	-	5 000	5 000	5 000
Solarvalue (All)		-	-	4 400	4 400
Silicon Mine (Ne)	Siemens	-	-	4 000	400
Nitol (Ru)		-	-	3 900	3 900
Hoku (US)		-	2 000	> 2 000	> 2 000
Solizium (All)		-	-	-	1 000
Entreprises chinoises	Siemens + métallurgique	4 260	5 000	40 000	50 000
Total		51 560	74 050	170 800	218 550

Tableau II-1 Capacité de production en silicium solaire [11]

Cette pénurie entraîne une hausse sensible du coût du silicium de qualité photovoltaïque (figure II-6).

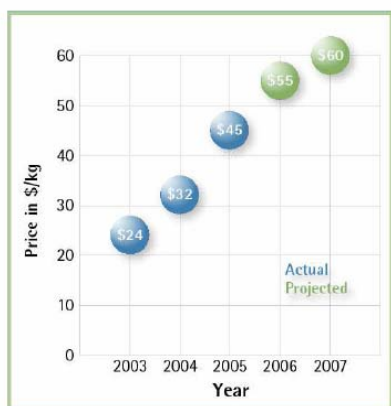


Figure II-6 Evolution du prix du silicium charge au cours du temps [12]

L'inflation pèse actuellement sur le coût du silicium de qualité électronique. Pour les contrats à long terme le prix s'établit à 75 \$ par kilo, alors que sur le marché « spot » le kilo se traite aux alentours de 500 \$. Une telle pénurie tourne les fabricants de cellules photovoltaïques vers d'autres procédés et d'autres matériaux (cuivre-indium-sélénium, couches minces, rubans,...). Plus récemment, vers 2006, les fabricants de cellules photovoltaïques en silicium cristallin se sont tournés vers du silicium purifié par des voies métallurgiques (ségrégations, laitiers, plasma ...). L'utilisation de ce type de matériau implique que celui-ci possède une pureté chimique suffisante pour que les cellules aient un rendement de conversion acceptable. D'un point de vue économique, le prix du matériau doit être en adéquation avec la qualité des cellules photovoltaïques produites par ce matériau (figure II-7).

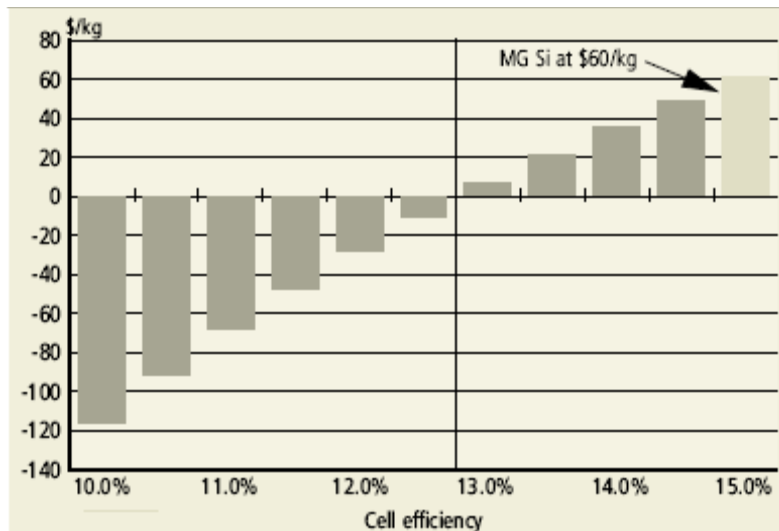


Figure II-7 Seuil de rentabilité du silicium métallurgique purifié en fonction du rendement des cellules photovoltaïques produites à partir de ce matériau [13]

L'utilisation de silicium purifié par des voies métallurgiques présente de nombreux avantages (disponibilité, prix), le plus grand fabricant mondial de cellules Q-Cells a conclu un accord de partenariat avec Timminco et Elkem pour l'achat de ce type de silicium. En 2009, Q-Cells envisage de produire 300 MWc à partir de ce type de matériau. Il existe actuellement un marché très intéressant vers lequel la plupart des producteurs de silicium métallurgique essayent de s'orienter car la valeur ajoutée du produit est nettement supérieure à celle du silicium métallurgique de base.

II-4. Définition du silicium de qualité solaire

On différencie le silicium de qualité solaire du silicium de qualité électronique car celui-ci tolère une quantité plus élevée d'impuretés. Il n'existe cependant pas de réelle norme décrivant les spécifications du silicium de qualité solaire. Certaines études (tableau II-2) ne font qu'esquisser une définition.

	Luque [14]	Sarti [1]
Fe	0.1	10
Al	0.1	2
Ca	0.1	2
Ti	0.1	1
C	4	10
O	5	10
B	0.3	1
P	0.1	5

Tableau II-2 Spécifications du silicium de qualité solaire en $\mu\text{g/g}$

Ces différences entre spécifications proviennent vraisemblablement du fait que dans le cas de Luque [14], il envisage d'obtenir un rendement cellule comparable à celui du silicium de qualité électronique. Alors que Sarti et *al.* semblent envisager un matériau acceptable au niveau industriel, même si les rendements de conversion des cellules photovoltaïques sont légèrement inférieurs que ceux des cellules solaires réalisées avec du silicium de qualité électronique.

L'impact réel des différentes impuretés métalliques sur la durée de vie des porteurs minoritaires et donc sur le rendement des cellules solaires en silicium monocristallin, a été examiné au Westinghouse Research and Development Centre [15]. Ces travaux font encore référence, même si ils ne tenaient pas compte des étapes de fabrications actuelles de cellules photovoltaïques (getter Al-Si, hydrogénation) qui améliorent sensiblement l'efficacité du matériau lorsqu'il contient des impuretés métalliques avec un coefficient de diffusion élevé [16]. Par ailleurs, toutes ces expériences ont été réalisées sur du silicium monocristallin, il n'y avait pas de formation de précipités aux joints de grains comme dans le silicium multicristallin.

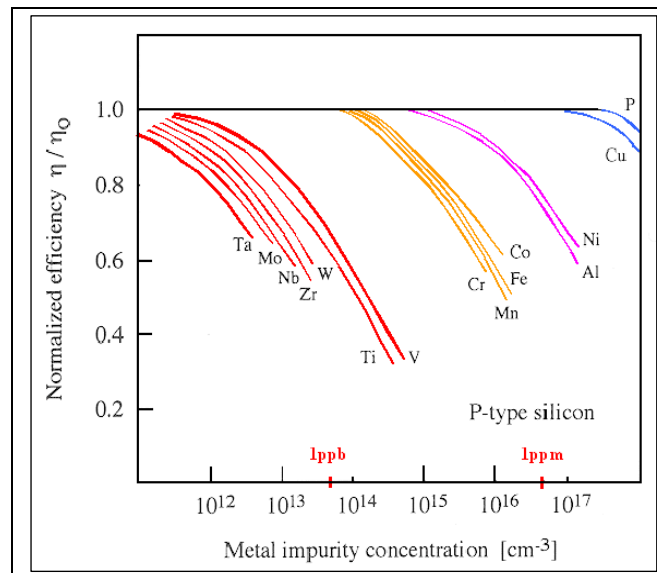


Figure II-8 Effet de la concentration en impureté métallique dans un monocristal [15]

Chapitre III : Du silicium à la cellule solaire

Le silicium fait partie de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, il dispose de 4 électrons de valence. Il s'agit d'un semiconducteur avec un gap indirect de 1.12 eV. Ses caractéristiques spécifiques ainsi que son abondance (deuxième élément de la croûte terrestre 28%), en font l'élément par excellence de la microélectronique et du photovoltaïque. Mais les principales applications en tonnage sont dans l'ordre les « silicones » (huiles, graisses, polymères) qui sont élaborés par voie chimique, et l'élaboration d'alliages de fonderie à base d'aluminium.

III-1. Quelques propriétés du silicium

De par ses multiples applications, le silicium est un des matériaux aux propriétés les mieux connues. Même le comportement de la plupart des impuretés dans le silicium a fait l'objet de très nombreuses publications. Les efforts de recherche actuels portent davantage sur l'interaction impureté-impureté, impureté-défaut dans le silicium et la passivation de ces imperfections.

Masse volumique ρ (à 300K)	Masse volumique ρ (1687 K)	Gain en densité Transition liquide-solide	Conductivité thermique k (300K)	T _f Température de fusion	Gap (300 K)
2.329 g/cm ³	2.51 g/cm ³	+ 9.1%	1.5 W.cm ⁻¹ K ⁻¹	1687 K	1.126 eV

Tableau III-1 Quelques propriétés du silicium

III-2. Les impuretés dans le silicium

Les impuretés peuvent occuper différents sites dans le réseau du silicium, des sites interstitiels (généralement pour les impuretés métalliques), des sites substitutionnels (pour les dopants B, P, Al...). Les impuretés peuvent s'associer entre elles pour former soit des complexes soit des précipités si localement leur concentration est supérieure à la limite de solubilité.

Les études sur l'activité électrique des impuretés dans le silicium cristallin divise les impuretés en quatre classes :

- Les dopants (B, P, Al,...)
- Les diffuseurs rapides (Fe, Cr, Cu, ...)
- Les diffuseurs lents (Al, Ti, Au, ...)
- Les éléments légers (O, C, N, ...)

III-2-1. Solubilités des impuretés dans le silicium solide

La solubilité des impuretés dans le silicium solide (comme dans les semiconducteurs) évolue de manière atypique en fonction de la température. Le maximum de la solubilité ne se situe pas à une température proche de l'eutectique, il se situe à une température nettement supérieure. On définit la solubilité comme rétrograde, cette particularité est spécifique des semiconducteurs. Elle provient du fait que l'enthalpie de dissolution d'une impureté est supérieure à la chaleur latente de fusion du semiconducteur considéré [17].

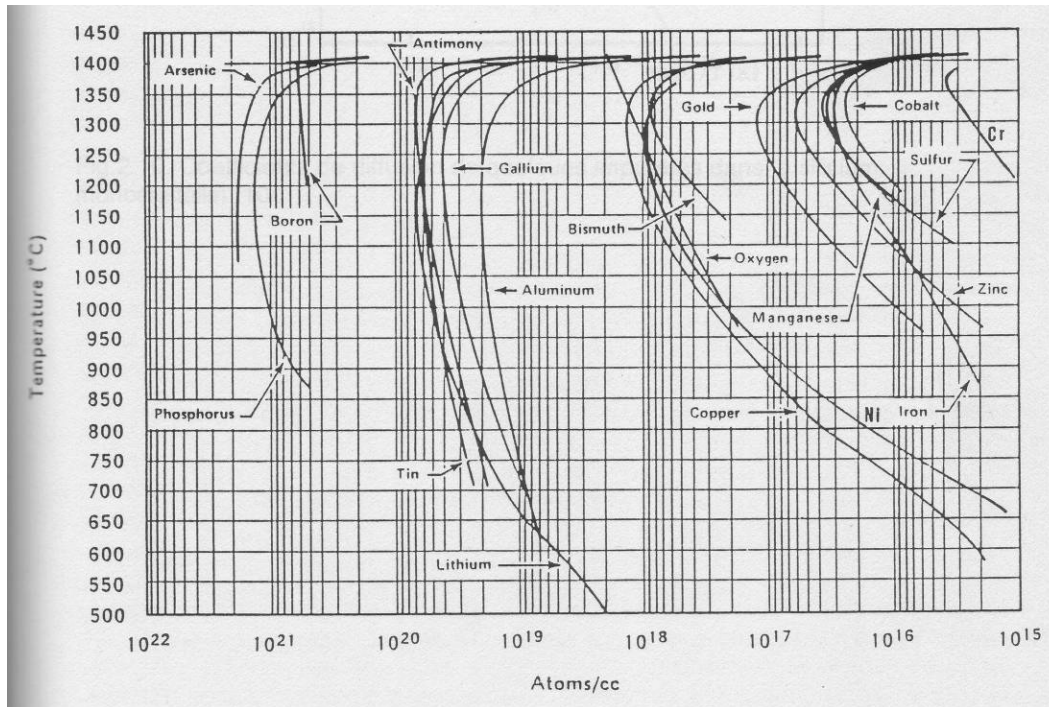


Figure III-1 Solubilité des différentes impuretés dans le silicium solide [18]

III-2-2. Diffusion des impuretés dans le silicium solide

Le coefficient de diffusion varie en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$$

Où D est le coefficient de diffusion (cm²/s) et Q l'énergie d'activation

Généralement, les impuretés sont classées en deux catégories les diffuseurs lents (Al, Ti, Zn) et les diffuseurs rapides (Ni, Cu, Fe, Cr) qui sont beaucoup plus sensibles aux traitements thermique (getter) puisqu'ils diffusent sur une distance plus importante.

$$L = \sqrt{D \cdot t}$$

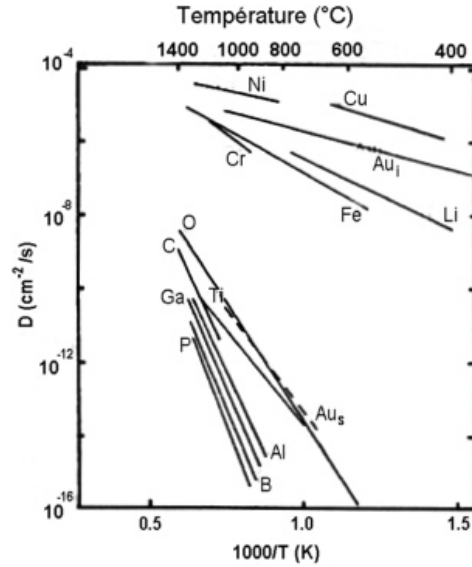


Figure III-2 Coefficient de diffusion des principales impuretés dans le silicium solide [19]

III-2-3. Les impuretés dopantes

L'augmentation de la teneur en impuretés dopantes, réduit la mobilité (figure III-3) des porteurs et affecte la durée de vie des porteurs minoritaires (figure III-4).

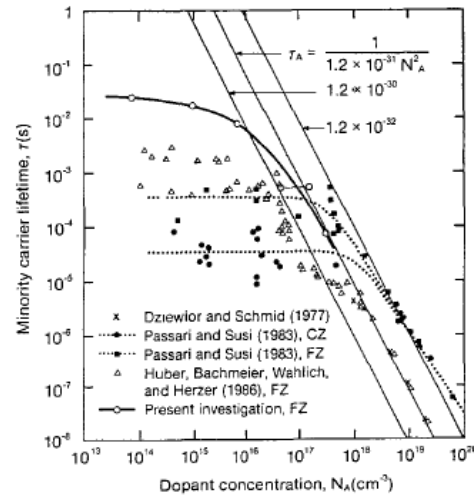
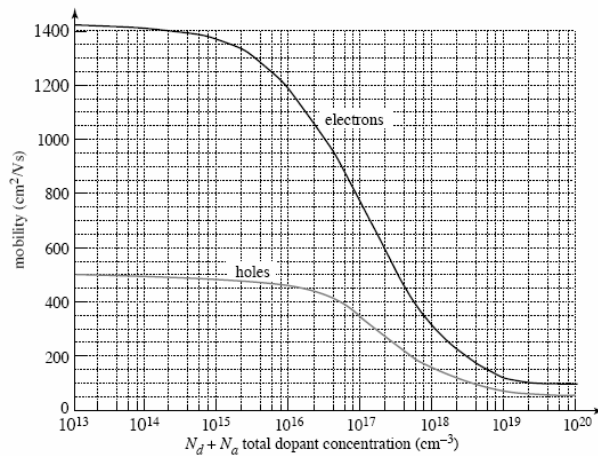


Figure III-3 et III-4 Evolution des mobilités des trous et des électrons ; variation de la durée de vie en fonction du dopage [20]

D'après la figure III-4, si le dopage dépasse de $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$, les durées de vie des porteurs minoritaires s'effondrent par suite des recombinaisons Auger.

Le mécanisme de recombinaison Auger s'explique par la statistique SRH (Shockley-Read-Hall) qui décrit les recombinaisons des porteurs de charge assistées par la présence d'un niveau d'énergie dans la bande interdite du silicium, généralement introduit par des défauts cristallographiques ou des impuretés (dopantes ou métalliques).

La recombinaison Auger est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules. Dans ce processus, l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme d'un photon, mais elle est transmise à un autre porteur (électron ou trou) qui est transféré à un niveau énergétique plus élevé.

Alors que pour le silicium monocristallin de haute pureté un dopage correspondant à une résistivité de 0.2 à 0.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ est recommandé (soit 2 ppma) [21], pour le silicium de qualité « solaire », une résistivité de 1 à 3 $\Omega \cdot \text{cm}$ (soit un dopage de 0.15 ppma) [21] est conseillée car les interactions dopants-défaut réduisent la durée de vie des porteurs dans un matériau à faible résistivité.

L'aluminium avec ses 3 électrons de valence constitue aussi un accepteur qui peut être présent en grande quantité dans le silicium métallurgique. La mobilité des trous et la concentration de porteurs diminuent pour une concentration en aluminium supérieure à $10^{17} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$, mais la longueur de diffusion décroît déjà pour une concentration de 10^{15}cm^{-3} [24]. Des observations par TEM suggèrent une ségrégation de l'aluminium aux joints de grains, d'où une certaine passivation. La DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) détecte deux niveaux profonds pour l'aluminium à 0.315 et 0.378 eV [24], le premier est un centre de recombinaison et le deuxième un piège à trou. Comme le bore, l'aluminium forme des complexes avec l'oxygène : Al-O [25].

III-2-4. Les impuretés métalliques

Les impuretés recombinantes (Ti, Fe, Al, Cu, Ni...) introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ces niveaux agissent comme des pièges s'ils réémettent plus vite un porteur libre vers sa bande permise d'origine avant de piéger un porteur de signe contraire. Ces impuretés se comportent aussi comme des centres de recombinaison si les coefficients de capture des électrons et des trous sont du même ordre de grandeur.

III-2-4-1. Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane

Geerligs et al [26] rapportent que 5 $\mu\text{g/g}$ d'aluminium ou 10 $\mu\text{g/g}$ de titane dans la charge de silicium réduise l'efficacité des cellules d'au moins 25%.

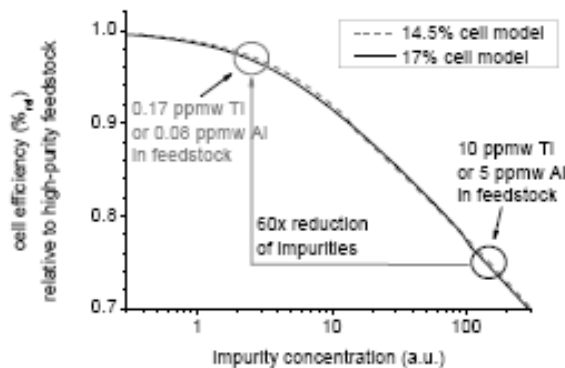


Figure III-5 Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques [26]

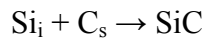
III-2-4-2. Diffuseurs rapides : exemple du fer

Même si, comme l'a démontré Davis [15], le fer est une impureté très recombinaison (figure II-8). La teneur en fer dissous semble désormais moins critique pour le rendement des cellules solaires. En effet S. Dubois [16] a montré que le rendement des cellules solaires est peu influencé lorsqu'on multiplie par 100 la concentration en fer dissous. Ceci résulte des effets conjugués et extrêmement efficaces des effets getter et de l'hydrogénation

III-2-5. Oxygène, carbone

L'oxygène dans le silicium solide occupe généralement des sites interstitiels. L'oxygène en forte concentration forme des précipités SiO_x qui affecte la génération, la recombinaison et la durée de vie des porteurs minoritaires [27]. La précipitation de l'oxygène dépend de la concentration, de la température, de la concentration en carbone et de la nucléation des sites. La présence de SiO_x peut conduire à un piégeage des impuretés dans tout le volume (getter interne). Mais la présence de précipités conduit surtout à une dégradation de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Le carbone est présent dans des sites substitutionnels et les précipités de SiC . La précipitation du carbone est liée à la fois à sa concentration et à la précipitation de l'oxygène. La précipitation de l'oxygène entraîne une expansion de volume, d'où le passage d'atomes de silicium en position interstitielle qui réagit avec le carbone en position substitutionnelle pour former un précipité de SiC :



Des phénomènes de co-précipitation de l'oxygène et du carbone ont été observés [28]. Contrairement au carbone dissous, les précipités de SiC ont une activité électrique recombinaison. De plus la présence de SiC augmente le nombre de dislocations dans le silicium et entraîne des problèmes mécaniques lors du sciage des plaquettes.

D'après Lu Jinggang [29], une faible concentration en oxygène est nécessaire pour prévenir sa précipitation et celle du carbone, au contraire une forte concentration en carbone (10^{18} cm^{-3}) peut être tolérée si la concentration en oxygène est faible.

III-3. Les défauts

Le silicium multicristallin est caractérisé par la présence de défauts cristallographiques qui influent grandement sur les propriétés électriques du matériau. L'activité recombinaison due à ces défauts dépend de leur densité, mais aussi de l'interaction de ces défauts avec les impuretés dissoutes dans le matériau. Dans notre étude, nous traitons uniquement le silicium multicristallin, en effet dans le cas d'un silicium de faible pureté, les joints de grains permettent une ségrégation supplémentaire des impuretés qui conduit à une amélioration des caractéristiques électriques du matériau.

III-3-1. Les dislocations

Les dislocations, défauts linéaires, sont créées par les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Les dislocations apparaissent à la suite de contraintes que subit le cristal lors de sa croissance (gradient thermique, refroidissement, concentration d'impuretés hétérogènes).

Outre la fragilisation du matériau, les dislocations sont particulièrement nuisibles si elles sont localisées dans les zones utiles du composant. Ces dislocations sont énergétiquement favorables à leur occupation par des impuretés. On dit qu'elles sont décorées et deviennent recombinantes pour les porteurs minoritaires donc nocives pour les propriétés électriques du composant. Cette interaction impureté-dislocation a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire IM2NP.

III-3-2. Les joints de grains

Les joints de grains peuvent être considérés comme des interfaces séparant deux cristaux de même nature dont l'orientation est différente. C'est une région de transition où un arrangement localisé des atomes permet d'accommoder sans contrainte à grande distance la différence d'orientation.

Ces joints contiennent beaucoup de liaisons pendantes et facilitent la ségrégation des impuretés, ils ont généralement une activité électrique recombinante.

III-4. Le silicium métallurgique

III-4-1. Elaboration du silicium métallurgique

La réduction de la silice par le carbone est un procédé mis en œuvre dans les fours électriques de l'industrie sidérurgique depuis le début du 20^{ème} siècle.

La température requise pour la réduction de l'oxyde de silicium nécessite un apport de chaleur réalisé par un arc électrique à l'extrémité d'électrodes en graphite.

La production d'une tonne de silicium métallurgique consomme [30] :

- 2500 kg de quartz
- 800 kg de charbon de bois
- 200 kg de coke de pétrole
- 1200 kg de bois
- 90 kg d'électrodes en graphite
- 11 000 kWh

Les réactions chimiques mises en jeu dans un four à arc sont multiples et complexes. On distingue différentes zones de températures dans le four à arc ; dans chacune de ces zones se produit une réaction chimique différente (figure III-6):

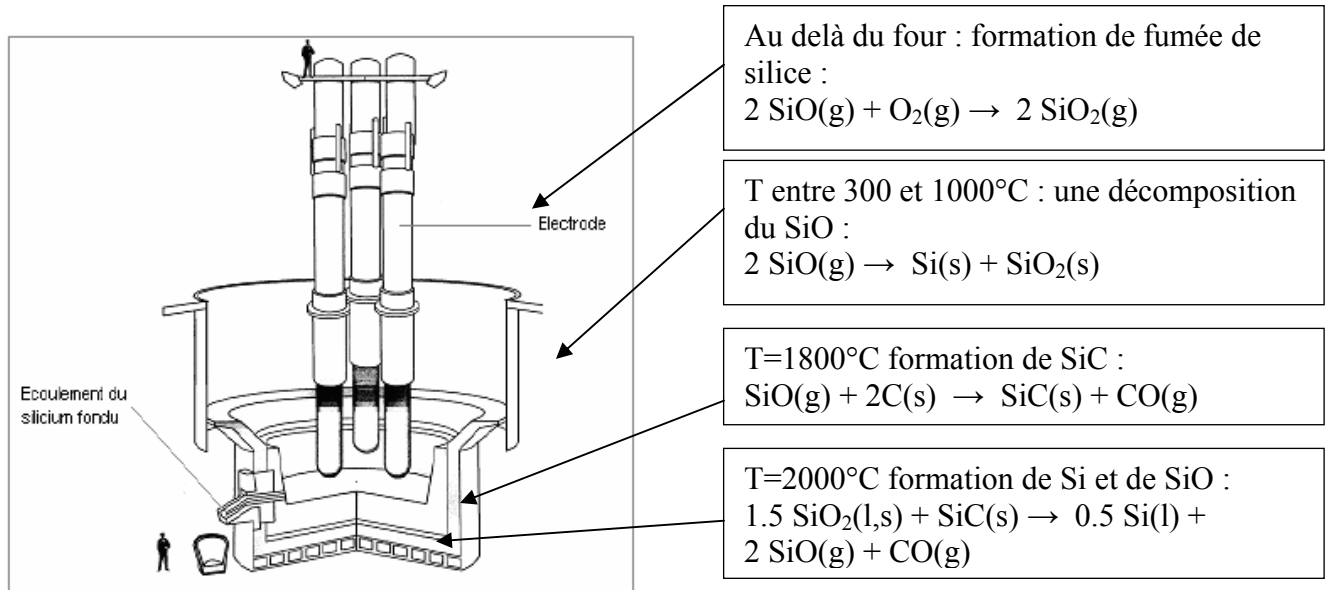


Figure III-6 : Four de production de silicium métallurgique [31]

La formation de silicium passe par la formation d'un composé intermédiaire gazeux : SiO. Il est donc nécessaire d'avoir une charge poreuse pour que les gaz puissent circuler et réagir.

Après avoir coulé le silicium dans une poche, un affinage à l'air est réalisé pour éliminer des impuretés courantes telles que l'aluminium et le calcium [32]. Ces impuretés forment un laitier contenant de l'alumine, de la chaux et de la silice. Ce laitier surnage et est donc facile à éliminer.

III-4-2. Composition chimique du silicium métallurgique

Les impuretés contenues dans le silicium métallurgique proviennent essentiellement des matières premières et des électrodes en graphite. L'atmosphère de l'usine peut éventuellement contaminer le silicium [33].

Des études de FerroPem ont déterminé l'influence des matières premières sur les concentrations en bore et phosphore du silicium métallurgique. Ces travaux ont permis d'améliorer sensiblement la sélection des matières premières.

Le choix des matières premières a une grande importance car il peut permettre de diminuer d'un facteur 5 les quantités de bore et phosphore dans le silicium métallurgique.

Une étude menée par des géochimistes [34] montre qu'il est possible de trouver des matières premières très pauvres en bore.

	B en µg/g	P en µg/g
Quartz (Bural-Sardag)	1	2
Charbon de bois	1.3	67
Bois	0.4	30

Tableau III-2 Teneur en impuretés des matières premières [34]

L'utilisation du noir de carbone avec un liant saccharose permet aussi d'obtenir des teneurs très faibles en bore et phosphore, mais ce réducteur a un coût très élevé.

En sélectionnant les matières premières, du silicium métallurgique à 7 µg/g de bore et 10 µg/g en phosphore est produit. Mais l'approvisionnement de ces matières premières présente de nombreuses difficultés techniques (disponibilité, exploitation, volumes, coûts de transport...).

III-5. La purification de silicium

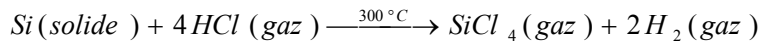
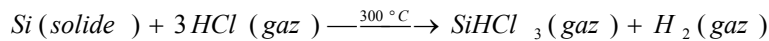
Différentes techniques ont été développées depuis une trentaine d'années pour purifier le silicium métallurgique.

Actuellement plusieurs industriels peuvent produire un silicium de qualité solaire à partir de techniques métallurgiques (Dow Corning, Elkem, JFE Steel, Timminco...).

III-5-1. Procédé par voie gazeuse (exemple SIEMENS)

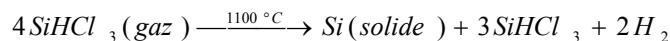
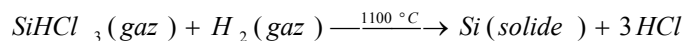
Il s'agit, en partant du silicium métallurgique de faire une purification chimique. La méthode consiste à faire une distillation à partir d'un produit, liquide à température ambiante, qui contient le silicium : le trichlorosilane (SiHCl_3).

Le silicium réagit avec du chlorure d'hydrogène (HCl) suivant les réactions :



La réaction avec le chlore permet une première purification puisque par exemple des précipités chlorés de métaux ne sont pas mélangés au trichlorosilane. Une série de distillations successives conduit alors à une purification extrême.

Le trichlorosilane purifié (figure III-7) est ensuite réduit pour redonner du silicium dans un réacteur présenté figure III-8. La réaction chimique bilan est la suivante :



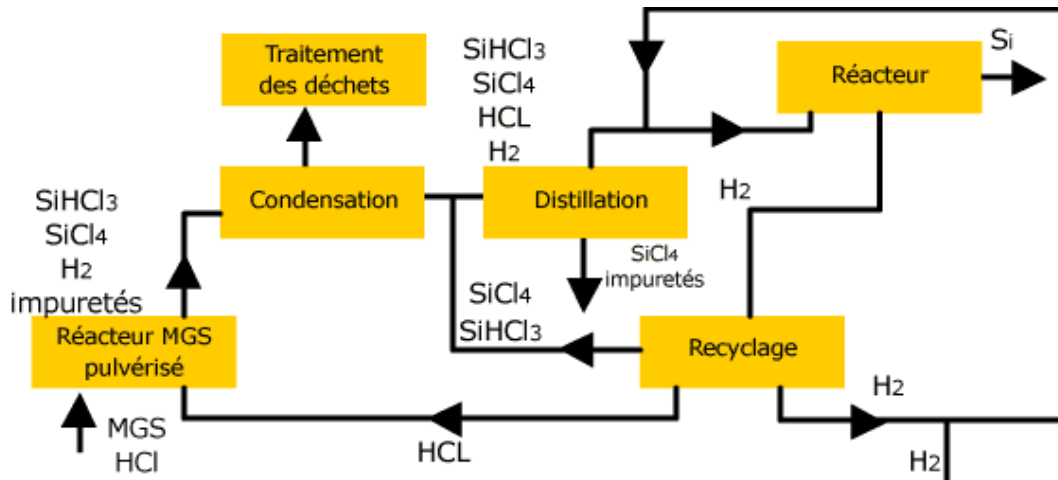


Figure III-7 Cycle de distillation du composé de silicium chloré [35]

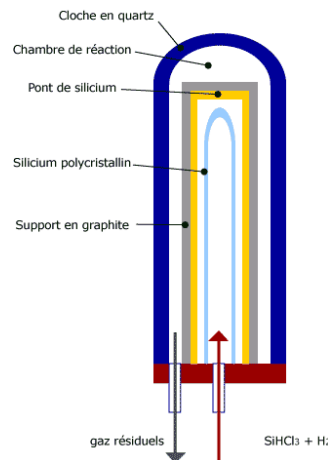


Figure III-8 Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3 [36]

Le procédé est dans ce cas identique à un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). A partir d'un germe, dans de très longs tubes, on dépose progressivement le silicium. Les lingots obtenus ont une structure polycristalline jusqu'à 20 cm de diamètre. La pureté obtenue est de l'ordre du ng/g, soit des concentrations atomiques équivalentes de l'ordre de 10^{14} atomes. cm^{-3} . Le coût du silicium produit par ce procédé s'établit aux alentours de 60€/kg, auquel s'ajoute un coût environnemental élevé et la manipulation de fortes quantités de chlore (20 kg de Cl pour produire 1 kg de Si) :

Silicium MG	1.13 kg
Substances inorganiques	2 kg d'un mélange NaOH, HCl, H_2
Chaleur des gaz naturel	50 kWh
électricité	110 kWh

Tableau III-3 Consommation pour la production d'un kilo de silicium EG [37]

III-5-2. Utilisation de matières premières très pures

La première voie envisagée pour obtenir un silicium de qualité solaire a été la sélection des matières premières (Elkem, Kawasaki...). Cette sélection des matières premières permet d'obtenir un silicium à 99.99% en introduisant dans le four à arc du noir de carbone (ou gaz pur) avec du quartz ultra pur [38]. Néanmoins le silicium métallurgique étant toujours produit par carboréduction, sa concentration en carbone est donc toujours de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g/g}$.

Dans le projet SOLSIC [39], le silicium métallurgique produit par cette voie est ensuite purifié, le carbone est d'abord précipité en SiC et séparé au cours de plusieurs solidifications successives.

III-5-3. Purification par laitier

Les laitiers utilisés pour l'affinage du silicium métallurgique, sont composés essentiellement de silice et d'oxyde de calcium [40]. L'utilisation d'un laitier s'accompagne d'un broyage et d'une attaque acide. Au niveau industriel, le coût du laitier est important. Il doit donc être traité pour être réutilisé. Un traitement par laitier permet d'extraire le bore et le phosphore du silicium liquide, mais les vitesses de transfert des impuretés du silicium vers le laitier sont faibles et l'enrichissement du laitier en impuretés limite la réaction.

Avec ce type de traitement Elkem parvient à obtenir un silicium avec $0.3\mu\text{g/g}$ de bore et $0.3\mu\text{g/g}$ de phosphore (soit respectivement 5.10^{16} et $1.5.10^{16}$ atomes. cm^{-3}). Des cellules solaires avec un rendement de conversion de l'ordre de 15 % ont pu être obtenues. Ces résultats ont conduit Elkem à annoncer l'investissement de 355 millions d'euros dans un pilote de 240 tonnes par an.

III-5-4. Traitement par plasma

Le laboratoire LGPPTS de l'ENSCP Paris a montré en 1981 la possibilité de volatiliser le bore contenu dans le silicium par plasma inductif [41]. Ces travaux s'effectuaient sur quelques grammes de silicium. Les études menées actuellement par ce laboratoire porte sur la polarisation du silicium, qui semble améliorer l'élimination d'impuretés telles que l'aluminium et le calcium [42].

Kawasaki (désormais JFE Steel) a ensuite développé au début des années 1990 un traitement par plasma d'arc ($\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$). La faisabilité technique du retrait du bore a été démontrée sur une charge allant jusqu'à 300 kg (des teneurs en bore inférieure à $0.1\mu\text{g/g}$ ont été obtenues [2]). Mais le principal problème de ce traitement est le coût (plasma de 1.2 MW avec $4\text{ m}^3/\text{min}$ de gaz). Cette technique a depuis été améliorée et semble économiquement plus viable (construction d'un nouveau pilote à l'échelle de 100 kg).

Le CNRS a étudié la purification du silicium par plasma inductif avec un traitement $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Les traitements à l'échelle de 10 kg ont permis la réalisation de cellules avec des rendements supérieurs à 12% [43]. Le traitement par plasma (Ar , O_2 , H_2) est une technique efficace pour éliminer le bore du silicium, elle permet aussi d'éliminer une partie du carbone, du calcium et de l'aluminium.

III-5-5. Vapeur d'eau dans un four solaire

La purification de silicium produit par RIMA a été étudiée à Odeillo dans un petit four solaire [44] l'objectif étant principalement de purifier le silicium en bore et phosphore. La fusion du silicium s'effectue dans le four solaire, le traitement est mis en œuvre sous flux d'argon à basse pression ($P=0.05\text{atm}$) pour l'élimination du phosphore et sous flux de vapeur d'eau pour la volatilisation du bore. La gamme de température étudiée va de 1550°C à 1700°C .

Les analyses chimiques sur le silicium effectuées au laboratoire central d'analyse de Solaize ont démontré une réduction d'un facteur 3 de la teneur en bore et en phosphore.

Ces résultats sont en accord avec l'étude thermodynamique réalisée avec le code de calcul thermodynamique HSC.

III-5-6. Traitements avec des acides

L'attaque acide élimine de façon efficace Al, Ca, Fe, Ti, mais élimine très peu de bore, carbone et phosphore. En ajoutant de la chaux au silicium broyé avant l'attaque jusqu'à 80 % du phosphore initialement contenu dans le silicium est retiré [45].

Ce type de traitement nécessite un broyage du silicium inférieur à $40\text{ }\mu\text{m}$, les acides utilisés sont H_2SO_4 , HNO_3 , HF et HCl.

III-5-7. Traitement à basse pression

JFE steel utilise un traitement à basse pression sur du silicium liquide balayé par un canon à électron de 220 kW pour volatiliser le phosphore [46]. Cette technique est très efficace mais nécessite une quantité d'énergie élevée et s'accompagne de pertes importantes en silicium de l'ordre de 10%.

Dow Corning a déposé un brevet [47] sur un traitement à basse pression (10^{-4} torr) en phase solide à 1350°C sur des poudres de silicium très fines ($<45\text{ }\mu\text{m}$). Un traitement de 36 heures pourrait retirer jusqu'à 76% du phosphore initialement présent.

III-5-8. Solidification à partir d'un alliage Si-Al

Cette technique a été développée dès 1968 (Litz [48]), elle s'effectue avec un alliage Al-Si à environ 50%, la température de fusion de cet alliage est nettement inférieure à la température de fusion du silicium. La solubilité des différentes impuretés est nettement supérieure dans l'alliage Al-Si que dans le silicium solide. Après broyage, puis attaque acide on élimine la plupart des impuretés. Cette technique nécessite une quantité importante de solvant, ici l'aluminium ; de plus on contamine fortement le silicium en aluminium (de l'ordre de 500 ppm atomique). Morita [49] prévoit donc un retrait de l'aluminium par un traitement sous vide pour obtenir un silicium de qualité solaire.

L'ajout d'une centaine de ppm de titane à l'alliage Si-Al semble améliorer l'efficacité de l'élimination du bore sans apporter de contaminations supplémentaires [50].

III-6. Le procédé PHOTOSIL

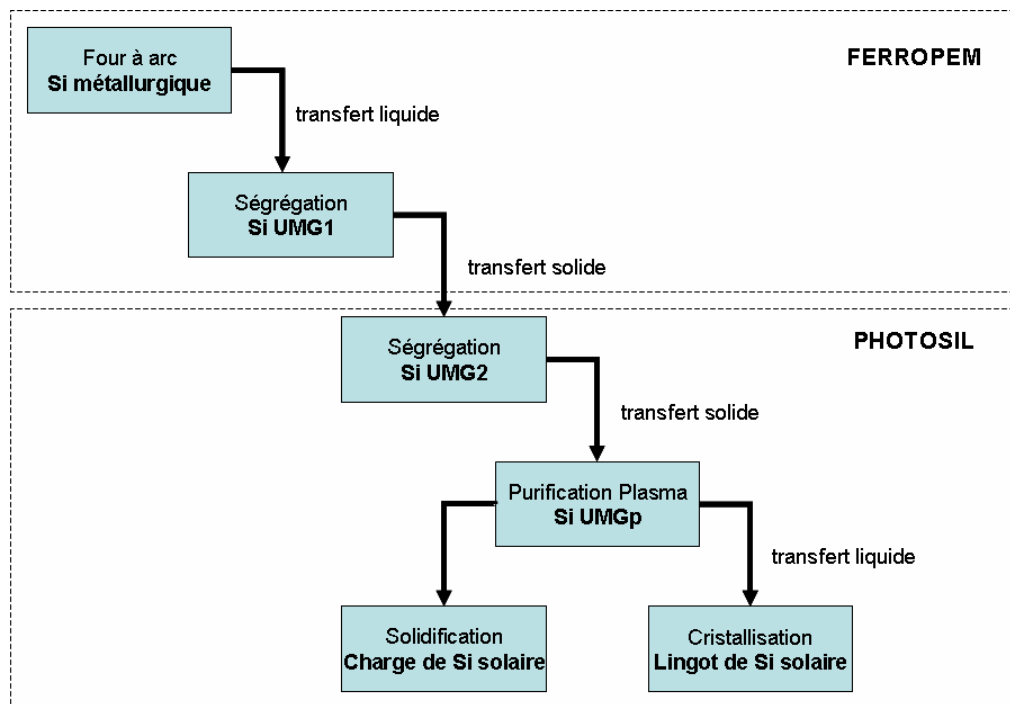


Figure III-9 Les différentes étapes du procédé Photosil

III-6-1. Le silicium métallurgique amélioré

L'expertise de FerroPem sur l'interaction des matières premières sur les impuretés dans le silicium métallurgique permet de produire un silicium à moindre coût avec des teneurs en impuretés acceptables.

La ségrégation par bullage d'air dans une lingotière en cuivre constitue la première étape de purification du procédé. Le brassage du silicium durant sa solidification améliore l'efficacité de la ségrégation des impuretés à faible coefficient de ségrégation (tableau III-4). Le silicium produit présente des faibles teneurs en impuretés métalliques. Ce traitement permet de diviser par deux environ la teneur en phosphore.

Impuretés	Al	B	C	Ca	Cu	Fe	O	P	Ti
Coeff. ségrégation	2.10^{-3}	0.8	0.07	0.05	4.10^{-4}	8.10^{-6}	1.3	0.35	10^{-6}

Tableau III-4 coefficient de ségrégation des impuretés dans le silicium

III-6-2. Le silicium métallurgique purifié plasma

Le procédé développé par le CNRS a la particularité de coupler un plasma inductif à un brassage électromagnétique du silicium liquide [51].

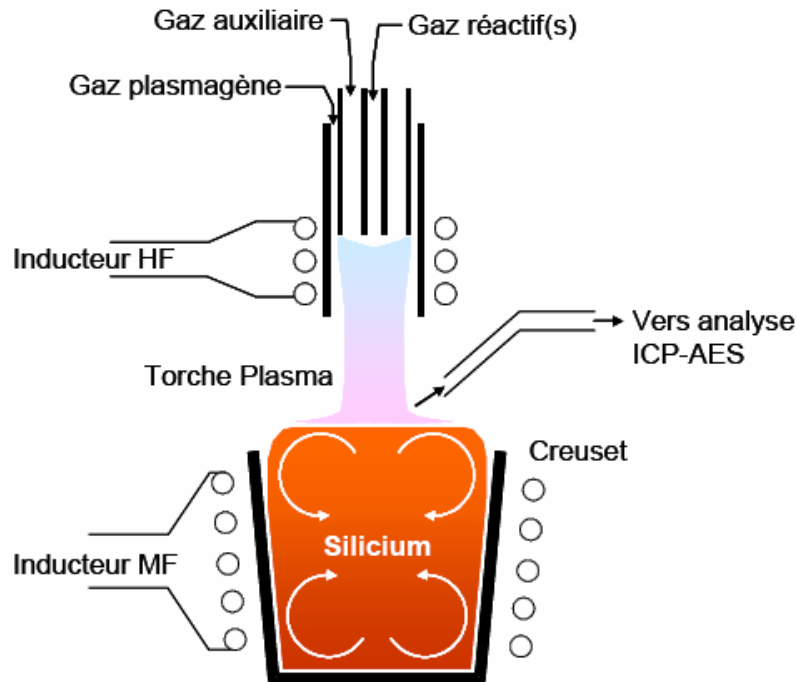


Figure III-10 Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium

L'élimination des impuretés contenues dans le silicium métallurgique s'effectue à l'interface silicium-plasma. Les gaz réactifs, O_2 et H_2 , introduits dans le plasma forment des espèces excitées qui réagissent avec les polluants du silicium en créant des espèces volatiles. Le débit de gaz dans la torche à plasma permet le renouvellement du gaz à la surface du silicium, les impuretés sont ainsi évacuées dans les gaz de sortie. Pour que les espèces réactives du plasma réagissent avec les impuretés, celles-ci doivent diffuser à la surface du silicium liquide. Le brassage électromagnétique du silicium permet le renouvellement de la surface du bain et favorise la diffusion des impuretés à l'interface. Ce traitement est efficace pour volatiliser le bore et le carbone, une purification du silicium en aluminium et en calcium a aussi été constatée. Ce procédé sera étudié en détail dans le chapitre V.

III-6-3. Solidification du silicium métallurgique purifié

Après purification, le silicium peut solidifier suivant deux voies différentes :

- Une solidification non contrôlée dans une lingotière en cuivre pour produire de la « charge ».
- Le silicium liquide purifié est versé dans un creuset cristallisation anisotrope, les parois latérales sont opaques, alors que le fond est transparent pour permettre l'extraction de chaleur par radiations infrarouges.

III-7. Cristallisation des lingots

La croissance de silicium monocristallin par le procédé Czochralski (Cz) ou fusion de zone (FZ) donne des lingots monocristallins de bonnes qualités. Néanmoins ces procédés sont coûteux pour l'application photovoltaïque.

L'élaboration de silicium multicristallin s'effectue dans un creuset, généralement en silice, couvert sur ses parois internes par une couche en nitrure de silicium. Ce dépôt de Si_3N_4 est un agent de démoulage, il évite au silicium liquide de coller au creuset et par la même occasion de générer des contraintes dans le silicium. Le creuset chargé en silicium est placé dans un four de fusion, puis porté à 1430°C .

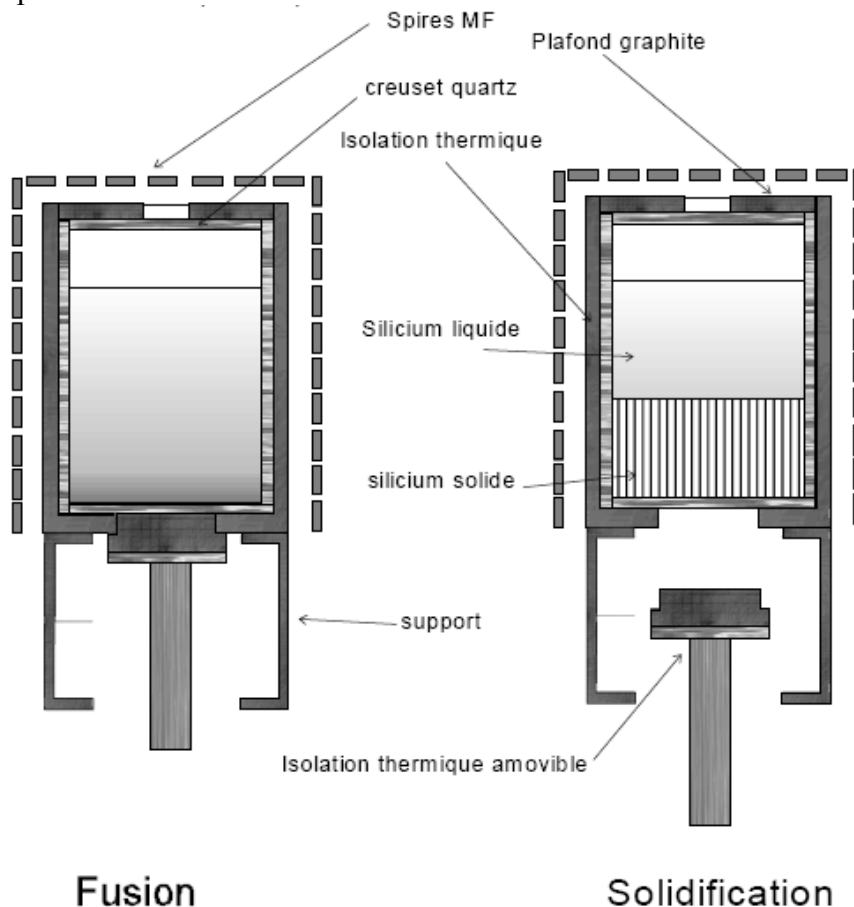


Figure III-11 Procédé Polix pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin [52]

La solidification s'effectue en retirant progressivement le calorifuge présent sous le creuset, tout en chauffant le silicium liquide à la surface (figure III-11). Le contrôle du gradient thermique est essentiel pour obtenir une structure colonnaire multicristalline à gros grains (section d'environ 1cm^2).

Compte tenu du temps de cycle nécessaire à la cristallisation, de l'ordre de 60 heures, les fabricants de plaquettes de silicium se sont lancés dans une course à l'augmentation de la section de base du creuset. A l'échelle industrielle la majorité des creusets contiennent de 300 à 450 kg de silicium.

L'utilisation de silicium purifié par des voies métallurgiques imposent une optimisation du procédé de cristallisation, en effet la présence d'une quantité importante de SiC dans la charge peut affecter la taille des grains.

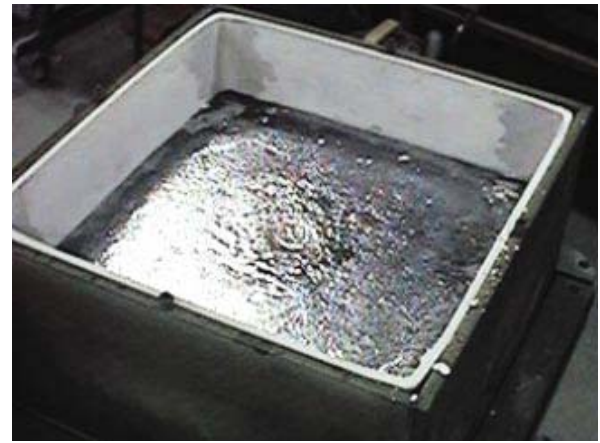
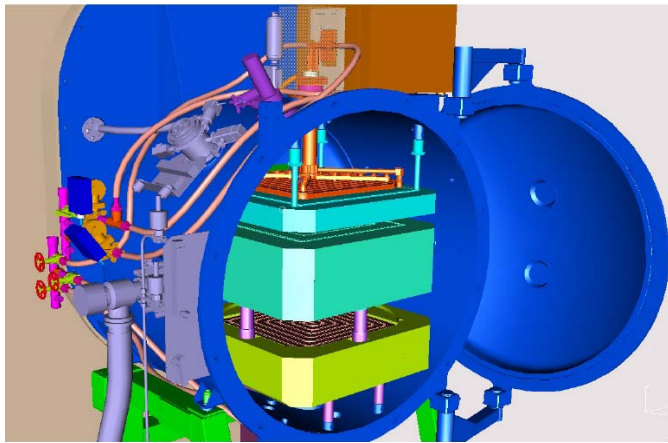


Figure III-12 et III-13 four de cristallisation [53], Creuset de cristallisation [54]

Le lingot obtenu est découpé en briques puis en plaquettes à l'aide d'une scie à fils. Les fils servent de véhicule à un mélange abrasif (« slurry » de SiC) déposé en continu, qui découpe le silicium en plaquette d'une épaisseur inférieure à 300 microns. L'étape de sciage produit du déchet, puisque 40% de silicium devient inutilisable [55]. Ce silicium pur ne peut pas être recyclé car il est mélangé avec l'abrasif (boues de SiC). Les plaquettes sont alors prêtes à suivre les étapes de réalisation de cellules photovoltaïques.



Figure III-14 Blocs de silicium à gauche, plaquette à droite [54]

III-8. La cellule solaire au silicium cristallin

III-8-1. La jonction p-n

Une jonction p-n est la juxtaposition de deux zones dopées pour améliorer la conductivité du matériau:

- Une zone de type p qui possède un excès de trous avec la présence d'atome de la colonne III du tableau périodique (typiquement le bore), où la conduction s'effectue par les trous.
- Une zone de type n qui possède un excès d'électrons avec la présence d'atome de la colonne V du tableau périodique (typiquement le phosphore), où la conduction s'effectue par les électrons.

A la jonction des zones p et n, il se crée une zone de charges d'espace de quelques micromètres avec une zone n chargée positivement et une zone p chargée négativement. Il se crée donc un champ électrique qui repousse les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p.

En ajoutant des contacts électriques à la jonction p-n, une diode est réalisée.

Si on polarise la diode en sens inverse (borne + du générateur raccordée à la zone n), le courant qui parcourt la jonction est très faible car il est dû aux porteurs minoritaires.

Si on polarise la diode en direct (borne + du générateur raccordée à la zone p), la différence de potentiel aux bornes de la jonction doit être suffisamment élevée pour annuler la différence de potentiel présente dans la jonction à l'équilibre.

III-8-2. La cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est une structure optimisée pour collecter le maximum de courant produit par une source lumineuse. Les porteurs créés par l'effet photovoltaïque sont collectés au moyen d'une jonction p-n. Dans une cellule, le transport des charges s'effectue uniquement par les porteurs minoritaires. L'objectif majeur de la cellule photovoltaïque étant que les porteurs minoritaires parcourent une distance suffisante dans le matériau pour atteindre les contacts électriques.

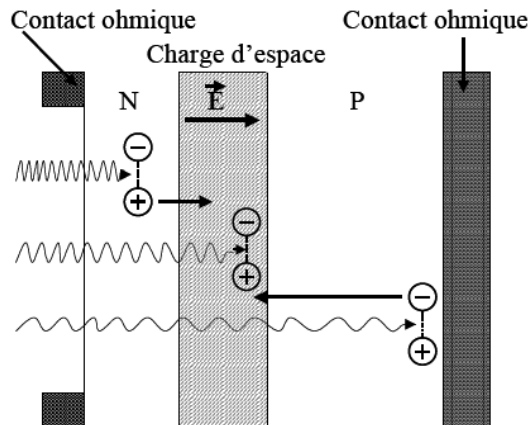


Figure III-15 Schéma de structure d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est une diode avec quelques spécificités :

- La zone n de la jonction est fortement dopée pour assurer un bon contact électrique (faible résistance série).
- La zone p est dopée aux alentours de 10^{16} atomes.cm³ dans l'optique de réduire la résistance série.
- La zone de charge d'espace doit être faible (0.3μm) pour permettre aux photons de pénétrer dans la zone de type p.
- Sur la face avant, on dépose une couche anti-reflet pour absorber le maximum de la lumière incidente
- Les contacts électriques sur la face avant sont sous la forme de peigne pour réduire l'ombrage
- Les contacts électriques sur la face arrière sont en aluminium pleine plaque. Un recuit permet la diffusion de l'aluminium dans la zone de type p, il y a création d'un champ électrique répulsif qui améliore la collecte des porteurs.

III-8-3. Amélioration des propriétés électriques de la cellule

III-8-3-1. L'effet getter

L'effet getter consiste à extraire des impuretés nocives des régions actives électriquement du composant et à les confiner dans les zones inactives de la plaquette.

Ce phénomène implique trois étapes :

- (1) l'extraction des impuretés
- (2) une diffusion rapide
- (3) la capture par les sites de piègeages

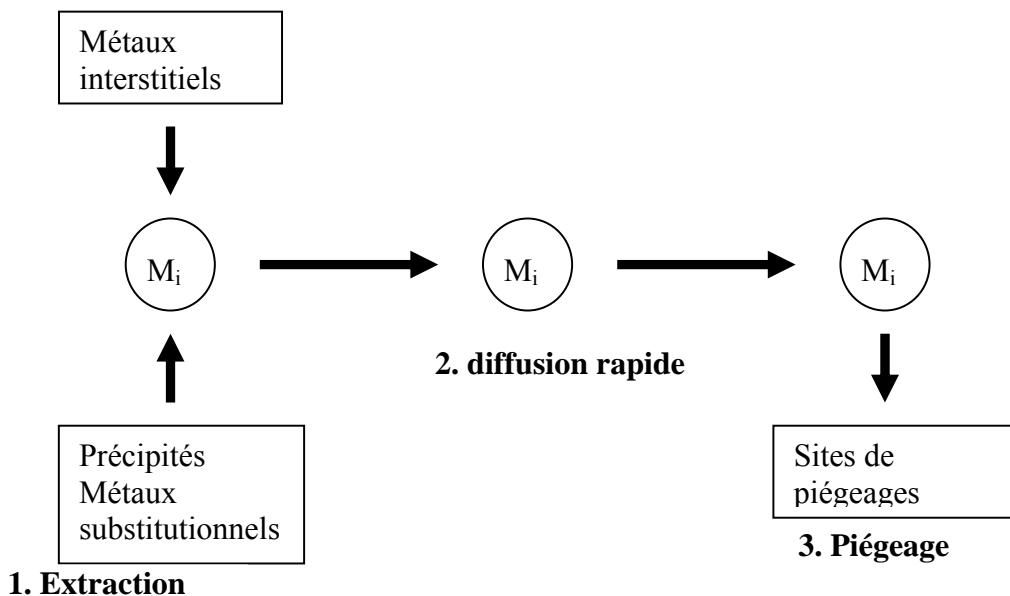


Figure III-16 Schéma du mécanisme de l'effet getter

La première étape exige une température élevée (supérieure à 800°C) pour placer les impuretés en position interstitielle.

La deuxième étape consiste à faire diffuser les impuretés métalliques via les sites interstitiels.

La troisième étape fixe les impuretés aux zones de piégeage, il faut éviter les températures trop élevées pour ne pas remettre les impuretés piégées en solution.

Il faut déterminer la température optimale pour satisfaire l'étape 1 et l'étape 3.

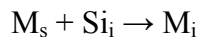
Il existe deux effets getter. Le gettering interne où les sites de piégeages sont dans le volume du matériau et le gettering externe où les zones de piégeages sont au voisinage de la surface. Pour les cellules photovoltaïques, un gettering externe est employé car le dispositif utilise entièrement le volume de la plaquette. Durant les procédés de fabrication de cellules, deux traitements getter sont effectués lors de la diffusion de phosphore et pour le recuit du contact aluminium-silicium. Pour ces deux étapes, la durée et la température du traitement sont optimisées.

III-8-3-1-1. Effet getter par diffusion superficielle de phosphore

La diffusion de phosphore est nécessaire pour la formation de la jonction p-n. Elle est réalisée en injectant un flux de POCl_3 , PBr_3 , PH_3 ou P_2O_5 à une température proche de 850°C pendant environ 30 min.

Durant une diffusion phosphore, trois mécanismes sont mis en œuvre :

Phénomène d'injection d'auto-interstitiels : des précipités SiP sont formés à la surface, le volume molaire de SiP étant supérieur à celui du silicium. Il y a déplacement du réseau du silicium qui se traduit par une injection d'auto-interstitiels [56]. Lors de la diffusion phosphore ce dernier pénètre dans le silicium solide, d'où la propagation des auto-interstitiels dans tout le volume du matériau. Les auto-interstitiels injectés dans le volume permettent de rétrécir les précipités, il favorise ainsi leur dissolution ainsi que le passage des impuretés d'une position substitutionnelle à une position interstitielle (« mécanisme de kick-out »).



avec M_s : atome métallique en position substitutionnelle
 Si_i : atome de silicium en position interstitielle
 M_i : atome métallique en position interstitiel

Phénomène de ségrégation : Les impuretés diffusent dans la zone n+, par un mécanisme de ségrégation la solubilité des impuretés métalliques étant plus importante que dans la zone p.

Phénomène de relaxation : Les distorsions cristallographiques engendrées par la formation de SiP créent un réseau de dislocations qui constituent des sites de piégeages.

Mac Donald a montré par des mesures par activation neutronique que l'effet getter est inefficace pour les diffuseurs lents en position substitutionnelle (Zn, Sn, Sb...). En revanche pour les impuretés en position interstitielle, l'effet getter peut diminuer la concentration initiale d'un facteur 10 (figure III-17).

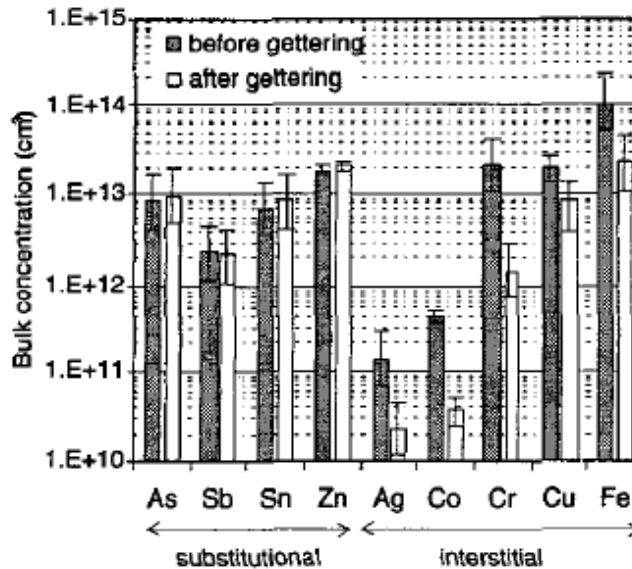


Figure III-17 Effet du gettering suivant la nature chimique des impuretés [57]

Un brevet d'Elkem Solar [58] révèle qu'une diffusion phosphore à une température élevée (925°C) améliore pour leur matériau, purifié par voie métallurgique, la durée de vie des porteurs minoritaires alors qu'il dégrade ce paramètre pour du silicium de qualité électronique.

III-8-3-1-2. Effet getter par alliage aluminium-silicium

Le recuit du contact sur la face arrière de la cellule photovoltaïque entraîne un effet getter. Le diagramme de phase Al-Si présente un eutectique à 577°C, or la solubilité des impuretés métalliques dans cet alliage liquide est de 1 à 10 %. Les impuretés tendent à migrer dans cet alliage. Le mécanisme de diffusion des impuretés diffère de celui du getter par diffusion de phosphore, en effet au lieu d'injecter des auto-interstitiels, des lacunes sont introduites dans le matériau.

Les deux effets getter ont vraisemblablement des efficacités différentes qui dépendent de la forme et de la nature chimique des impuretés. Contrairement à la diffusion phosphore où il doit exister pour une température donnée une durée de traitement optimale, l'effet getter par alliage Al-Si semble améliorer la qualité du matériau lorsqu'on prolonge sa durée. Néanmoins au niveau industriel, augmenter la durée du traitement se traduit par une augmentation des coûts. Les lignes de production utilisent des fours qui montent rapidement en température (Rapid Thermal Annealing) et le traitement de recuit dure environ une minute.

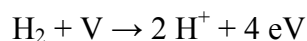
III-8-3-2. Hydrogénation

La couche anti-reflet des cellules photovoltaïques est réalisée par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) en nitrure de silicium hydrogéné SiN-H. Lors du recuit du contact métallique en face arrière (alliage Al-Si), l'hydrogène diffuse dans le substrat et peut s'associer aux impuretés, ou aux défauts cristallographiques. Cette technique passive certains centres de recombinaison dans le silicium.

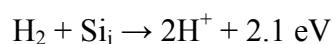
La diffusion de l'hydrogène dans le silicium multicristallin est complexe puisqu'il est présent à la fois sous forme atomique, moléculaire et liée à une impureté ou un défaut. Dans le silicium de

type p, l'hydrogène est présent en majeure partie sous forme H^+ , son coefficient de diffusion est élevé, de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à température ambiante. Ce coefficient dépend de la conductivité de l'échantillon et de la méthode d'introduction de l'hydrogène.

L'hydrogène diffuse sous forme de H^+ sur quelques micromètres avant de former de l'hydrogène moléculaire H_2 . La formation de lacunes dans le substrat au cours de la formation de l'alliage Al-Si, permet la dissociation et la diffusion de l'hydrogène puisque d'après Estreicher [59], nous avons la réaction suivante :



Il existe aussi une synergie entre la diffusion du phosphore et de l'hydrogène, car la présence de silicium interstitiel favorise la conversion de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique suivant la réaction [60] :



L'effet de l'hydrogénation est plus marqué dans le silicium multicristallin car la présence de défauts cristallographiques favorise sa diffusion dans le matériau [61].

L'hydrogène agit aussi sur les dopants en formant des complexes neutres, on note une réduction significative de la concentration en trous et une augmentation de leur mobilité [62].

Chapitre IV : Etude thermodynamique des procédés de purification de silicium métallurgique

L'objectif de l'étude développée dans cette partie est l'amélioration de la compréhension globale des procédés de purification de silicium par les outils de la thermodynamique.

La première partie de ce chapitre référence les principales recherches qui portent à la fois sur la forme des impuretés dans le silicium métallurgique et les techniques pour extraire le bore et le phosphore du silicium, en nous attachant à voir les interprétations thermodynamiques envisagées. Ensuite nos travaux portent plus particulièrement sur la purification du silicium en bore et en phosphore. Nos calculs prévoient d'abord la forme chimique la plus stable du bore et du phosphore dans le silicium métallurgique.

En deuxième partie de ce chapitre, nous étudions l'évolution de certains paramètres obtenue par des calculs thermodynamiques comparés à des résultats expérimentaux (l'analyse chimique des gaz issus du procédé). Nos calculs ne traitent pas la cinétique chimique et les limitations dues au transport des espèces, qui sont importantes d'un point de vue expérimental. Tous ces calculs correspondent à un équilibre et les interactions entre impuretés ne sont pas toujours prises en compte. Comme la teneur en impuretés est faible, dans nos calculs avec du silicium liquide la présence de phase ou de complexes sera exclue.

Dans le procédé actuel, la purification du silicium en phosphore est réalisée uniquement par ségrégation. L'amélioration de cette technique ainsi qu'une évaporation réactive ont été étudiées. Pour ce qui concerne le bore, nos calculs se sont concentrés sur les principaux paramètres du procédé plasma : la composition chimique des gaz et la température du silicium liquide.

Pour finir, nous émettons différentes hypothèses concernant le mécanisme réactionnel de volatilisation du bore sous un plasma contenant oxygène et hydrogène.

IV-1. Etude Bibliographique

IV-1-1. Etude microstructurale dans le silicium métallurgique

Une étude a été réalisée par Anglézio [63] avec des caractérisations chimiques et optiques sur du silicium de qualité métallurgique. Des analyses par microsonde nucléaire ou électronique couplée à la microscopie électronique à balayage ont été effectuées pour caractériser la forme et la composition chimique des impuretés dans le silicium.

IV-1-1-1. Le bore

La solubilité du bore dans le silicium solide est élevée (0.21 % atomique à 900 °C). Le bore détecté semble être en substitution dans le réseau du silicium. Cependant une cartographie ionique [63] montre l'association du bore et du carbone dans un précipité intergranulaire. Le bore présent dans le silicium métallurgique provient en grande partie des réducteurs (houille, charbon de bois...). La formation de silicium par réduction de la silice passe par l'intermédiaire SiC à 2100K. A cette température le bore est présent sous forme de $B_{4+6}C$ avec une solubilité élevée, supérieure à 2% dans le SiC (figure IV-1). Les deux diagrammes de phases semblent en contradictions, d'après le diagramme Si-B-C, la solubilité de $B_{4+6}C$ dans le SiC est nulle.

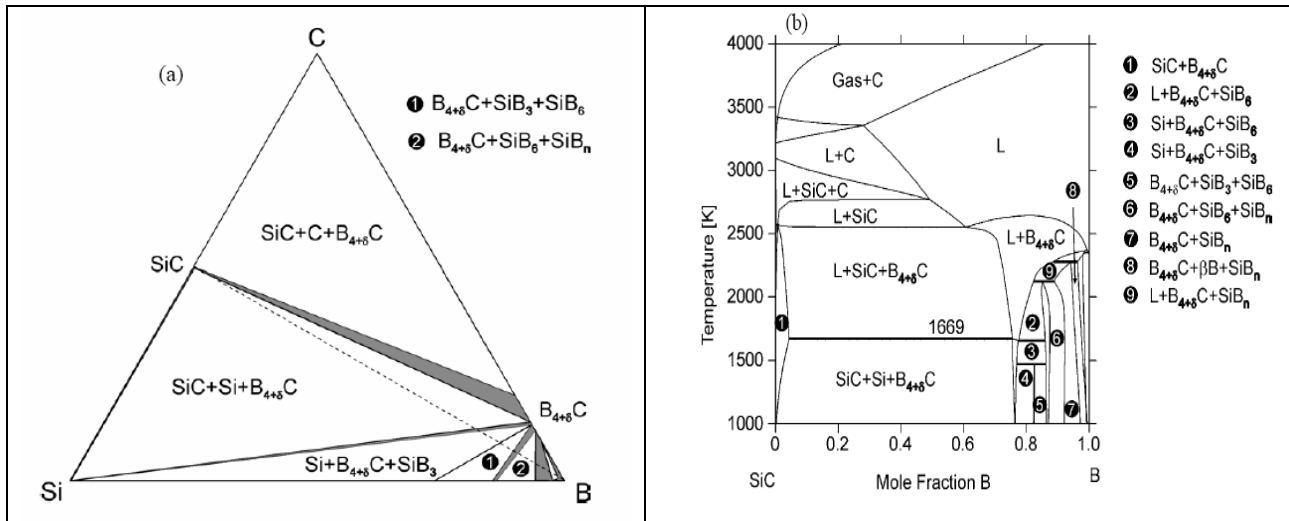


Figure IV-1 diagrammes de phases Si-B-C à 1400 K et SiC-B [64]

Une partie du bore serait présente sous forme de B_4C dans le silicium métallurgique. Néanmoins, vu la température du silicium sous l'arc électrique de l'ordre de 2000°C, ces éventuels borures se dissoudraient dans le silicium. D'après Yurkov et al. [65], des particules de 10 μm de CB_4 mettent environ 10 min à se dissoudre à 1850°C.

IV-1-1-2. Le phosphore

Le phosphore est présent dans le quartz sous forme d'apatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [66], ce composé est très stable thermiquement.

La solubilité du phosphore dans le silicium est nettement supérieure à la concentration de phosphore dans le silicium métallurgique. Le phosphore se retrouve vraisemblablement en solution, ce qui est confirmé par les cartographies ioniques. Cependant plus de la moitié du phosphore est présent aux joints de grains dans une phase $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ [63]. La présence du phosphore dans cette phase s'explique par les fortes interactions entre le phosphore et l'aluminium et le calcium, la concentration de ces éléments dans le dernier liquide est importante.

IV-1-1-3. L'oxygène

Le silicium métallurgique contient une quantité importante d'oxygène (de 500 à 1000 $\mu\text{g/g}$), l'oxygène est injecté à la sortie du four à arc pour affiner le silicium en aluminium et calcium [67]. L'oxygène est principalement présent dans le silicium métallurgique sous forme de silicate de calcium ou d'aluminium. L'oxygène peut éventuellement se trouver sous forme de micro-précipités de SiO_x dispersés dans la matrice si le silicium est de qualité solaire ou électronique. Ces précipités ont été observés sur du silicium électronique (Cz) par diffusion des neutrons aux petits angles [68].

IV-1-1-4. Les scories

L'examen optique en lumière rasante a mis en évidence la présence de scories (résidus ou sous-produit) dans les grains de silicium, leur fraction volumique est très faible mais elles peuvent avoir une taille de plusieurs micromètres, les analyses par microsonde nucléaire ont montrés des quantités d'oxygène et de carbone importantes.

IV-1-1-5. Les carbures

La microscopie optique a permis de caractériser des précipités intergranulaires de SiC de forme sphérique (de l'ordre du μm). La teneur en carbone du silicium métallurgique (environ 300 $\mu\text{g/g}$) est nettement supérieure à la solubilité du carbone dans le silicium solide.

Au cours de la solidification, des précipités de SiC apparaissent dans les joints de grains ou à leur voisinage [63].

IV-1-1-6. Précipités intergranulaires

Ces précipités sont localisés principalement aux « points triples » (intersection de trois joints de grains), ces phases sont principalement observées le long des joints de grains.

La composition chimique des différentes phases de ces précipités (d'environ 50 μm de côté) a été analysée [63] à l'aide d'une microsonde électronique avec un spectromètre dispersif en longueur d'onde.

Les phases identifiées sont Si_2Ca , $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, Si_2FeTi , Si_2Ti , $\text{Si}_{2.4}\text{Fe}$, $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ et $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$. Ces phases ont également été détectées par Rong (Elkem) [69].

IV-1-2. Interaction bore-oxygène dans le silicium liquide

A l'état liquide, l'effet de l'ajout de bore sur la solubilité de l'oxygène a fait l'objet d'au moins deux études.

Narushima et *al.* [70] ont montré, à quatre températures différentes, pour des concentrations variant de 0 à 3% de bore que la solubilité de l'oxygène augmentait avec la concentration en bore.

Abe et *al* [71] ont réalisé une étude pour des teneurs en bore beaucoup plus faibles de 0.00002 à 1%, conditions plus proches de notre silicium métallurgique. Les essais ont été réalisés dans des ampoules en quartz scellées, à différentes températures et en introduisant différentes concentrations en bore par l'intermédiaire d'une poudre dont les grains ont un diamètre inférieur à 44 μm . Les analyses chimiques ont été effectuées par SIMS (annexe B).

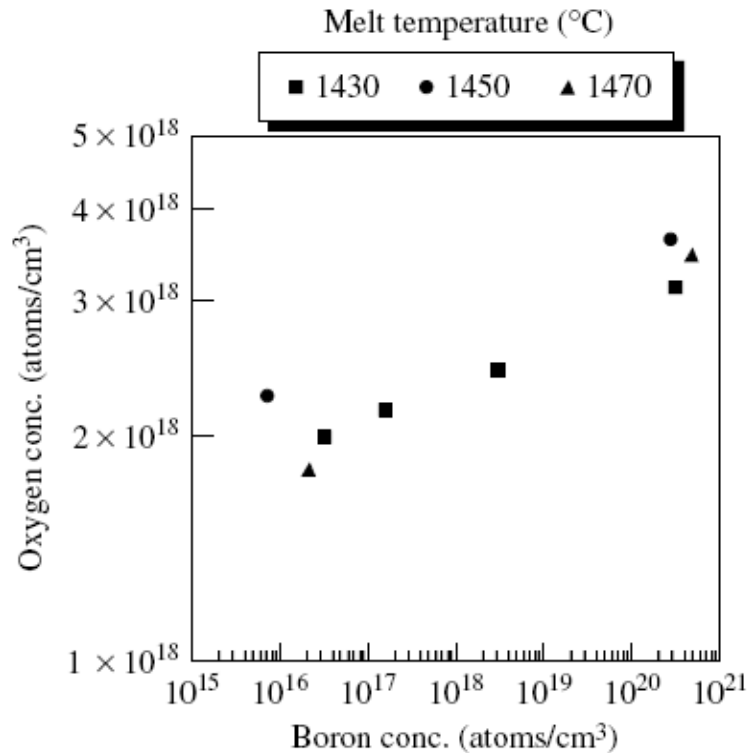
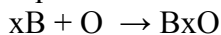


Figure IV-2 : Evolution de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide en fonction de la concentration en bore à différentes températures [71].

Ces auteurs en concluent la présence de « complexes » bore-oxygène dans le bain de silicium liquide. X atomes de bore réagiraient avec un atome d'oxygène suivant la réaction :



La constante d'équilibre serait donnée par l'expression suivante :

$$K = \frac{[\text{B}_x\text{O}]}{[\text{B}]^x [\text{O}]}$$

D'après leur étude, BxO n'est pas généré par l'addition de bore dans le silicium mais le bore semble attirer l'oxygène. Cette attraction bore-oxygène s'explique selon eux par les diamètres des ions silicium et bore, respectivement (0.39 Å et 0.2 Å). Lorsqu'un ion bore se substitue à un ion silicium dans le liquide, la distance ion bore – ion silicium pourrait diminuer. Cette tendance peut attirer des ions oxygène et ainsi augmenter la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide.

D'après ces données expérimentales (figure IV-2), pour une concentration de bore comprise entre 10^{17} et 10^{18} at/cm³, environ 50 % de l'oxygène présent serait sous forme de complexes « BxO ». De plus, si on compare les deux températures 1430°C et 1470°C, on s'aperçoit que plus la température est élevée et plus il y a des complexes BxO (la hausse de la solubilité de l'oxygène est plus importante lorsque la concentration en bore passe de 10^{16} at/cm³ à 10^{20} at/cm³ pour une température du silicium plus élevée). Cet effet de la température paraît logique au regard de la constante d'équilibre et du fait que la solubilité de l'oxygène augmente avec la température. Néanmoins, dans cette étude, les variations de températures sont faibles (entre 1430 et 1470°C).

IV-1-3. Elimination du phosphore

Le phosphore a une pression de vapeur relativement élevée par rapport à celle du silicium. Le phosphore présent dans le silicium peut être volatilisé à basse pression.

La ségrégation du phosphore à partir de la solidification d'un alliage est aussi une possibilité pour éliminer le phosphore. L'élément d'alliage choisi doit présenter un eutectique à basse température avec le silicium (c'est le cas pour l'aluminium $T_{eut}=577^{\circ}\text{C}$). L'ajout d'aluminium a déjà été étudié dans le cadre d'une purification à partir d'un alliage avec des concentrations de l'ordre de 50% [72].

IV-1-3-1. Evaporation à basse pression

L'expérience de Miki et *al.* décrite dans [73] a permis de déterminer l'énergie de Gibbs de dissolution du phosphore dans le silicium liquide. Une relation établie par Olette [74] permet de déterminer le taux d'évaporation en phosphore W_P et W_{P_2} (kg/m².s):

$$W_P = 4.37 \times 10^{-3} \cdot p_p \cdot \sqrt{\frac{M_p}{T}}$$

$$W_{P_2} = 4.37 \times 10^{-3} \cdot p_{p_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{P_2}}{T}}$$

M_P = masse molaire de phosphore

A partir de cette équation, Miki et *al.* déterminent une relation entre le volume, la surface, la concentration initiale en impuretés en fonction du temps (figure IV-3). Ces calculs ne tiennent pas compte des interactions entre impuretés dans le silicium liquide.

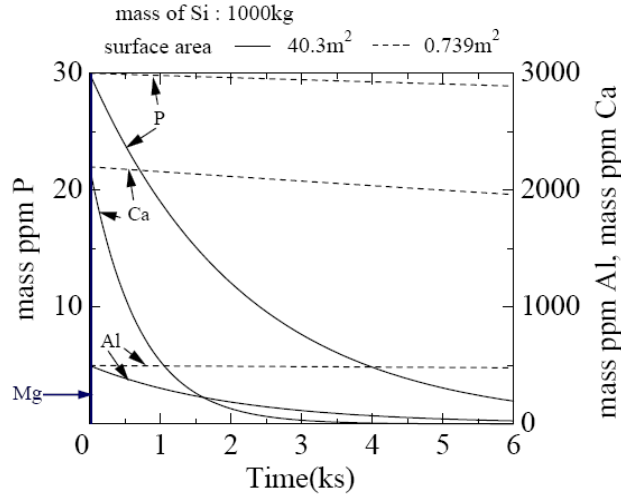


Figure IV-3 Relation entre le temps de traitement sous vide et la concentration en phosphore, aluminium et calcium pour un silicium calculs à 1823K [49]

Les pertes en silicium associées à un traitement sous vide sont de l'ordre de 10% pour réduire par 1000 la concentration en phosphore [73].

IV-1-3-2. Evaporation à basse pression avec un canon à électrons

Yuge et *al.* ont utilisé un canon à électron pour volatiliser le phosphore. La vitesse d'extraction du phosphore est nettement plus élevée : on traite jusqu'à 40 kg/h⁻¹ avec un canon d'une puissance de 220 kW (figure IV-4).

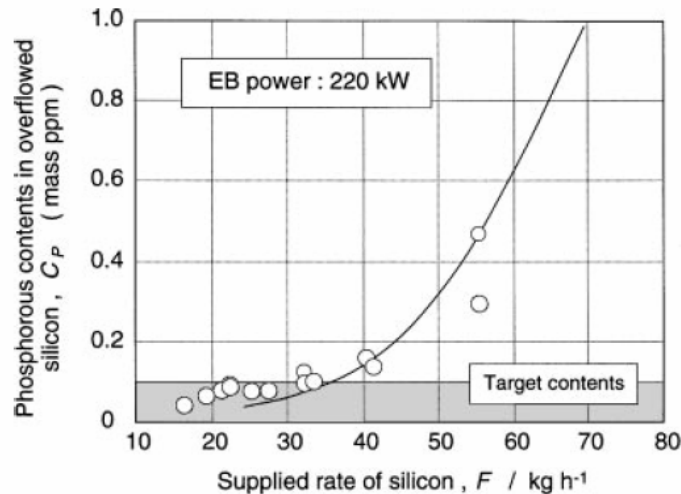


Figure IV-4 Teneur en phosphore en fonction du taux de silicium traité (teneur initiale en phosphore 20µg/g) pour un faisceau d'électron de 220 kW [75]

Les pertes en silicium dépendent de la puissance du faisceau d'électron. Pour une puissance supérieure à 2000 kW.m⁻², la vitesse de volatilisation du silicium est supérieure à 10⁻⁴ kg.m⁻².s⁻¹ [46].

Le bombardement par faisceau d'électrons semble la technique la plus transposable de manière industrielle, mais elle s'accompagne, elle aussi, de pertes importantes.

IV-1-3-3. Ségrégation à partir de la solidification d'un alliage Al-Si

Yoshikawa *et al.* [72] ont développé un procédé d'affinage de silicium à partir d'un mélange Al-Si. Ces recherches portent sur la séparation du silicium solide de l'alliage Al-Si. Des résultats ont été obtenus à l'échelle « laboratoire ». Ils comparent deux techniques pour séparer les grains solidifiés de silicium « pur » de l'alliage Al-Si : l'utilisation des forces électromagnétiques sous un champ magnétique alternatif et la gravitation.

Pour leurs expériences, ils introduisent 4g de Si à 55.3 % Al dans un creuset en graphite. Après fusion complète de l'alliage, le silicium est solidifié à une vitesse de 0.25 à 1 mm/min. L'alliage obtenu est broyé en particules de 840 μm , puis attaqué à l'acide sulfurique pour dissoudre l'alliage eutectique Al-Si. Un chauffage par induction comparé à un chauffage résistif permet une meilleure séparation des grains de silicium solidifié. Les coefficients de partage des impuretés sont beaucoup plus faibles dans l'alliage que dans le silicium. Les impuretés sont éliminées, sauf pour l'aluminium qui est très soluble dans le silicium solide (voir figure IV-5).

Sample No	Source	Fe	Ti	B	P	Al
SR-1	PrSi-1	13 (99.7%)	5.2 (99.2%)	0.81(98.6%)	0.93(97.4%)	599(53.1%)
SR-2	PrSi-1	13 (99.7%)	2.7 (99.6%)	0.88(98.4%)	1.2(96.7%)	534(58.1%)
SR-3	PrSi-2	20 (99.1%)	2.8 (98.9%)	0.71(98.1%)	0.72(96.3%)	575(63.1%)
SR-4	PrSi-2	27 (98.8%)	4.5 (98.2%)	1.90(94.8%)	1.0(95.1%)	602(61.3%)
SR-5	PrSi-1	47 (99.0%)	7.7 (98.9%)	0.98(98.3%)	0.42(98.8%)	538(57.8%)
SR-6	PrSi-1	36 (99.2%)	5.6 (99.2%)	0.99(98.2%)	0.66(98.2%)	453(64.5%)

Figure IV-5 fraction d'impureté éliminée après une solidification Al-Si + un broyage + un lavage acide à H_2SO_4 [72]

IV-1-4. Volatilisation du bore avec de la vapeur d'eau

En injectant de l'hydrogène avec de la vapeur d'eau dans du silicium liquide Theuerer [76] a fait diminuer la concentration en bore de 10^{14} at/cm³ à 10^{12} at/cm³. Ces teneurs en bore sont déterminées à partir de mesures de résistivité par effet Hall (figure IV-6).

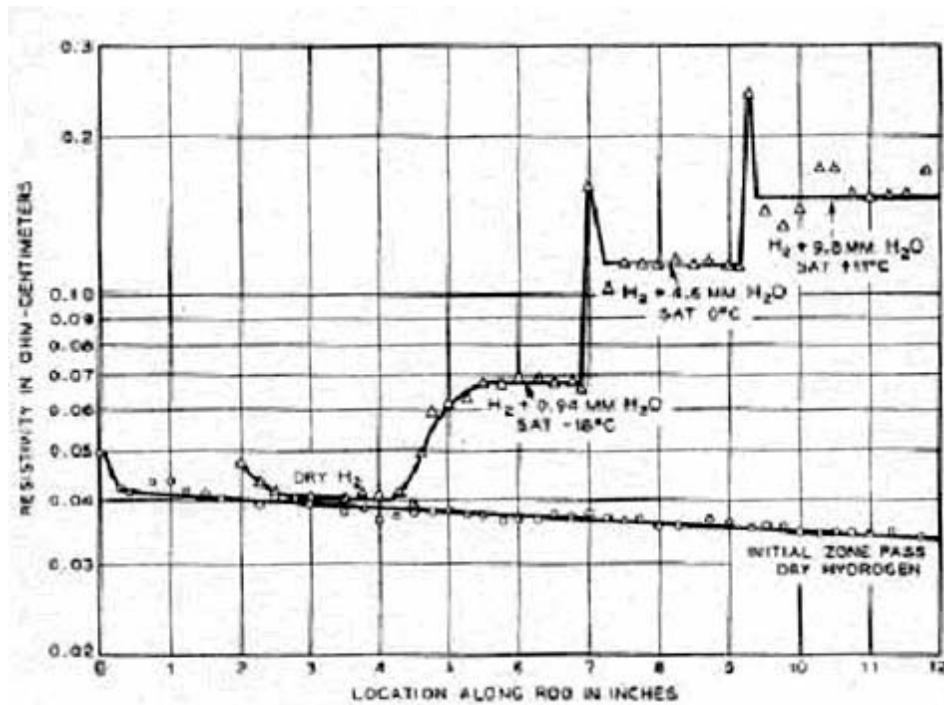


Figure IV-6 Volatilisation du bore avec de l'hydrogène sec ou humide, évolution de la résistivité du matériau en fonction des débits de H₂O [76]

D'après la figure IV-6, l'augmentation du débit de vapeur d'eau favorise l'élimination du bore. De plus un traitement à l'hydrogène sans vapeur d'eau semble inefficace pour purifier le silicium en bore.

IV-1-5. Volatilisation du bore sous un plasma (Ar+H₂+H₂O)

Les plus avancés dans le transfert à l'échelle industrielle d'un procédé de purification par plasma sont les Japonais de JFE Steel (anciennement Kawasaki). Leurs études à l'échelle de 300 kg s'effectuent sur un pilote avec un plasma de 1.2 MW avec des débits de l'ordre de 4m³/min [2]. Leurs résultats démontrent la possibilité de traiter du silicium métallurgique en grande quantité. Ils introduisent d'énormes quantités d'hydrogène dans le plasma, mais le rôle qu'ils attribuent à l'hydrogène pour la volatilisation du bore semble discutable comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

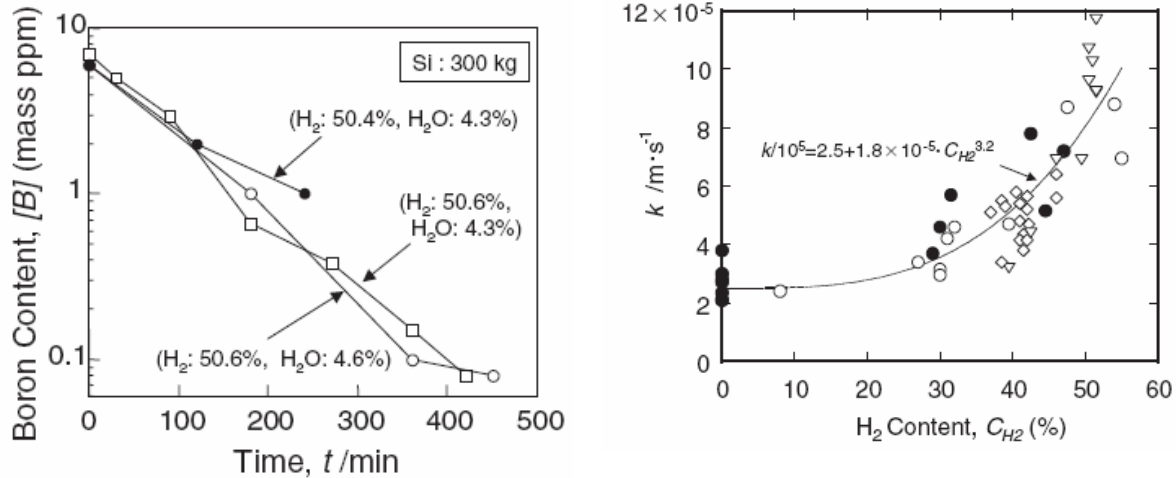


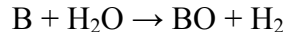
Figure IV-7 teneur en bore en fonction du temps de traitement (à gauche) et constante de vitesse de la réaction de volatilisation du bore en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le plasma (à droite) [2]

IV-1-6. Autres études thermodynamiques

IV-1-6-1. Le bore

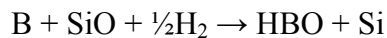
Rousseau *et al.* [77] utilisent un plasma inductif d'argon avec 0.1 % oxygène pour éliminer le bore. Les espèces volatiles citées sont BO, B₂O₂, BO₂. Leurs résultats montrent une amélioration de l'élimination du bore pour une hausse du débit d'oxygène. En revanche, ces signaux spectroscopiques du bore ne sont pas comparés avec les signaux du silicium, ce qui ne permet pas de déduire qu'il y a une purification effective. Or d'après les données thermodynamiques, l'oxygène présent dans le plasma réagirait préférentiellement avec le silicium ($\Delta G_{B+O \rightarrow BO} > \Delta G_{Si+O \rightarrow SiO}$). Cette condition exclut a priori toute purification du silicium en bore avec comme réactif O₂ seul.

Nakamura *et al.* [2] traitent le silicium métallurgique avec un plasma d'arc Ar+H₂+H₂O, ils proposent comme mécanisme réactionnel :



Cette réaction paraît inenvisageable car si le bore de cette réaction est remplacé par du silicium les produits formés deviennent plus stables thermodynamiquement. Ce mécanisme ne décrit pas l'effet de l'ajout d'une énorme quantité d'hydrogène, d'autre part contrairement à ce qui est mentionné l'hydrogène ne réduit pas la silice dans les conditions expérimentales considérées. Et enfin l'intérêt du plasma semble moins marqué si le réactif qui réagit avec le bore est H₂O.

Khattak *et al* [78] éliminent le bore par un bullage d'hydrogène et d'oxygène. Selon eux un des mécanismes réactionnels possibles est :



Ce mécanisme est envisageable d'un point de vue thermodynamique, il sera discuté au § IV-5-2.

D'autres études thermodynamiques sur l'élimination du bore par un traitement $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$ indiquent que la forme chimique la plus stable est HBO [43, 79, 80]. Les analyses chimiques en ligne des gaz par ICP-OES effectuées par Alemany et *al.* [84] confirment que l'hydrogène ou l'oxygène seuls sont peu efficaces pour éliminer le bore (figure IV-27).

IV-1-6-2. Le phosphore

Les études thermodynamiques réalisées par Ho et *al.*, Kurtcuoglu et *al.* [79, 80] ont révélé la possibilité d'éliminer le phosphore par un traitement à l'ammoniac ou l'azote. L'évaporation s'effectue principalement sous forme PN, composé volatil. Les codes utilisés pour la réalisation de ces calculs sont HSC ou CHEMKIN. Ces codes incluent les équilibres entre différentes phases. Mais toutes ces phases sont traitées comme étant idéales ce qui constitue une approximation assez grossière.

IV-1-7. Analyse critique sur les différentes études

Les études thermodynamiques réalisées à partir des codes de calcul indiquent que l'espèce majoritairement formée est HBO. Nakamura et Rousseau [2,77] indiquent que le bore se volatilise sous la forme BO, bien qu'ils introduisent de l'hydrogène dans leur plasma. Le rôle de l'hydrogène dans la purification du silicium en bore n'est pas éclairci. Le mécanisme cité de volatilisation du bore et le rôle du plasma sont sujets à des contradictions.

D'autre part aucune étude thermodynamique ne calcule la forme chimique la plus stable du bore dans le silicium métallurgique, or ce matériau contient beaucoup d'impuretés qui peuvent donner lieu à la formation de borures ou « complexes » divers [71].

Comme pour le bore, les calculs thermodynamiques sur la volatilisation du phosphore sont effectués avec des codes de calculs qui ne tiennent pas compte des interactions entre les impuretés et le silicium liquide. Dans ces calculs, le phosphore se trouve entièrement sous forme gazeuse alors qu'une purification du silicium en phosphore nécessite de travailler à très basse pression. Il apparaît donc indispensable de prendre en compte les interactions impuretés-silicium dans la phase liquide.

IV-1-8. Objectifs de l'étude thermodynamique

L'étude thermodynamique vise à comprendre les mécanismes mis en jeu dans la purification du silicium métallurgique en bore et phosphore. Le point de départ de l'étude est le calcul de la forme chimique la plus stable du point de vue thermodynamique du bore et du phosphore dans le silicium métallurgique. La description des mécanismes de purifications nécessite la prise en compte des interactions impuretés-silicium et impuretés-impuretés. Nos calculs s'effectuent avec une base de données thermodynamiques optimisée pour de faibles concentrations en impuretés dans le silicium liquide. Nos calculs essaient d'évaluer l'influence des paramètres du traitement sur la purification : nature et quantité des gaz réactifs. Le but de cette étude est d'émettre une hypothèse sur un mécanisme réactionnel qui conduirait ainsi à l'optimisation du procédé de purification par plasma.

Dans le cadre de la purification du silicium en phosphore, l'enjeu de l'étude est de définir une nouvelle voie possible pour extraire cette impureté. La technique envisagée devra pouvoir être

transposée à l'échelle industrielle et respecter les contraintes spécifiques du silicium de qualité solaire.

La quasi-totalité des calculs a été effectuée avec le logiciel de calculs thermodynamiques Factsage et sa base de données « Silicon Ultra Pure ». La base SiUP a été optimisée pour des éléments très dilués dans le silicium liquide. Les données thermodynamiques qui ont servi à la construction de cette base de données sont d'abord vérifiées à l'aide des données disponibles dans la littérature.

Nous avons complété ensuite cette base de données, en créant une base contenant les solubilités des principales impuretés dans le silicium solide en fonction de la température.

IV-2. Etude thermodynamique

Les calculs thermodynamiques présentés dans cette étude sont effectués sous Factsage 5.5. Factsage résulte de la fusion de deux logiciels de thermochimie / **F*A*C*T** (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) et **Chemsage**. Ce logiciel développé par l'université de Montréal est très utilisé pour des applications métallurgiques. Il traite les équilibres solide/liquide/gaz ; il dispose de plus d'une base de données pour le silicium liquide « ultra pur », SiUP, avec des données optimisées sur les principales impuretés du silicium métallurgique. Factsage offre dans un environnement Windows différents modules : visualisation des données et figures, composés, solutions, réactions, prédominance, équilibres, diagrammes de phases, mélanges et résultats.

IV-2-1. La base de données silicium liquide de Factsage

Avant de commencer tout calcul thermodynamique, il est souhaitable de comprendre comment les paramètres thermodynamiques nécessaires à la réalisation d'une base de données sont établis.

Les données thermodynamiques principales pour les calculs en phase liquide sont les activités (Annexes A) des principales impuretés dans le silicium liquide pour des teneurs très faibles ainsi que les enthalpies de formation ou de dissolution.

Les principales techniques utilisées pour déterminer l'activité d'un composant dans une phase liquide sont la spectroscopie de masse avec cellule d'effusion ou la réalisation d'un équilibre chimique avec ensuite une analyse chimique. Le caractère très réducteur du silicium pose de nombreux problèmes aux chercheurs pour le choix des creusets et des cellules d'effusion. La réaction du silicium avec ces matériaux peut affecter sensiblement l'activité de l'élément analysé à l'état de traces.

IV-2-1-1. Spectrométrie de masse avec cellule d'effusion

La mesure d'activité d'un élément i dans une phase solide ou liquide (par spectroscopie de masse avec cellule d'effusion) s'effectue par mesure des pressions partielles de différents constituants gazeux en équilibre avec une phase condensée. D'où :

$$RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

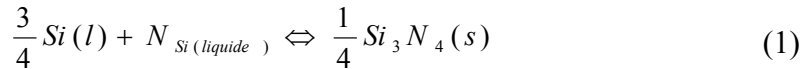
La séparation des espèces en phase vapeur provenant d'une cellule d'effusion est réalisée dans un spectromètre de masse, après un procédé d'ionisation. Cela est réalisé en bombardant un faisceau moléculaire avec un faisceau d'électrons mono-énergétique. Le flux d'ions produit est proportionnel au flux de molécules.

IV-2-1-2. Equilibre chimique (exemple du bore)

Le coefficient d'activité du bore en fonction de la température a souvent été déterminé en équilibrant du silicium liquide avec Si_3N_4 et BN [82, 83, 84].

Dans le cas de Yoshikawa [84], du silicium 12N est introduit dans un creuset en Si_3N_4 avec un morceau de BN. L'ensemble est maintenu sous une pression de N_2 suffisante pour former du Si_3N_4 à la surface du silicium.

Nous sommes en présence de l'équilibre chimique suivant :



Cet équilibre chimique permet de déterminer le paramètre d'interaction ε_N^B

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{Si}(l)}^{\frac{3}{4}} \cdot a_{\text{N}(l)}}{a_{\text{Si}_3\text{N}_4(s)}^{\frac{1}{4}}} = -RT (\ln X_N + \varepsilon_N^B X_B)$$

En effet la courbe $-\ln(X_N)$ en fonction de X_B est une droite, le coefficient directeur vaut ε_N^B . Il est déterminé pour chaque température.

Une fois le paramètre d'interaction entre le bore et l'azote déterminé, l'évolution du coefficient d'activité du bore est évalué en fonction de la température grâce à l'équilibre du bore avec BN dans le silicium liquide :

$$\begin{aligned} \text{B}_{(l)} + \frac{1}{4} \text{Si}_3\text{N}_{4(s)} &= \text{BN}_{(s)} + \frac{3}{4} \text{Si}_{(l)} \\ \Delta G^0 &= -RT \ln \frac{a_{\text{BN}(s)} \cdot a_{\text{Si}(l)}^{\frac{3}{4}}}{a_{\text{B}(l)} \cdot a_{\text{Si}_3\text{N}_4(s)}^{\frac{1}{4}}} = -RT \ln \frac{X_{\text{Si}(l)}^{\frac{3}{4}}}{a_{\text{B}(l)}} \\ \frac{\Delta G^0}{RT} + \frac{3}{4} \ln X_{\text{Si}} - \varepsilon_B^N X_N - \ln X_B &= \ln \gamma_B^0 \end{aligned}$$

L'expression du coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide est obtenue en fonction de la température. Cette expression possède une incertitude relativement élevée car elle dépend de

nombreux paramètres (précision des analyses chimiques, énergie de Gibbs de la réaction d'équilibre du bore avec BN, reproductibilité des essais).

IV-2-1-3. Vérification de la base de données

Le paragraphe précédent a montré que les mesures d'activité des impuretés dans le silicium liquide sont difficiles. Leurs résultats sont en conséquence assortis d'une incertitude qui, surtout pour les activités faibles, est très grande. Une autre caractéristique de ces mesures est que la détermination des valeurs d'activité requiert souvent la combinaison de résultats expérimentaux avec des grandeurs thermodynamiques (enthalpie libre de formation de composé, enthalpie libre de vaporisation,...). Cela complique la comparaison des valeurs d'activité publiées par différents auteurs lorsque ceux-ci font intervenir dans leur détermination de ces valeurs des données d'origines différentes.

La validation de la base de données SiUP s'effectue en comparant les coefficients d'activités des différentes impuretés dans le silicium liquide en fonction de la température.

La base SiUP tient aussi compte des solubilités de B, C, Ge, N, Sn, Ti, Zn en fonction de la température dans le silicium solide.

IV-2-1-3-1. Le bore

Dans la plupart des études déterminant le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide, les équilibres chimiques étaient réalisés sous atmosphère N₂.

Noguchi et *al.* [82] furent les premiers à s'intéresser à cette donnée thermodynamique. L'activité du bore dans le silicium a été déterminée en mesurant le solide BN à l'équilibre dans le silicium sous une atmosphère d'azote entre 1723 K et 1923 K.

L'expression obtenue est :

$$\text{Log } \gamma_B = - 1.11 \cdot 10^4 / T + 5.82 \text{ (de 1723 à 1923 K)}$$

Cependant la pression d'azote sous laquelle s'effectue l'équilibre conduit à la formation de précipités de Si₃N₄ ; or à aucun moment il n'est tenu compte de cette précipitation.

Tanahashi et *al.* [83] ont utilisé le même type d'équilibre que Noguchi et *al.* [82], pour déterminer l'activité du bore dans le silicium liquide. Le silicium fondu est à l'équilibre avec BN et Si₃N₄ sous une atmosphère N₂-H₂-Ar dans un creuset en MgO.

L'expression obtenue est :

$$\text{Log } \gamma_B = 3.382 / T - 1.08$$

Mais la dissolution du magnésium et de l'oxygène dans le silicium peut affecter l'activité du bore dans le silicium, et cette dissolution n'a pas été prise en compte lors de l'étude.

Dernièrement, en 2005, Yoshikawa et *al.* [84] ont de nouveau déterminé cette valeur de l'activité du bore dans le silicium liquide en mesurant un équilibre chimique du silicium avec BN. Ce travail diffère de celui de Noguchi et *al.* [82], car il a été tenu compte de la nitruration du silicium.

Le coefficient d'activité du bore dans le silicium fondu est déterminé par la méthode décrite dans §IV-2-1-2. L'expression obtenue est sensiblement différente :

$$\text{Ln } \gamma_B = 1.19 (\pm 0.25) + 289 (\pm 450) / T \text{ (de 1693 à 1923 K)}$$

Zaitsev [85] a aussi déterminé l'activité du bore pour différentes fractions molaires (de 1.5 % à 100 % de B à 1850 K) par spectroscopie de masse avec une cellule d'effusion. Le creuset utilisé est en molybdène avec un dépôt de ZrO_2 ou TiB_2 . Le coefficient d'activité du bore est proche de l'unité à 1850 K et ce coefficient diminue lorsqu'on abaisse la température. Il faut cependant remarquer que ces données ont été déterminées pour une gamme de concentration de l'ordre du pourcent alors que pour nos applications nous nous intéressons à des teneurs de l'ordre de quelques ppm.

Les données de Factsage sur le bore dans le silicium liquide font suite aux travaux de Lim et Lukas [86]. Ces données semblent en accord avec les principales données établies par les laboratoires japonais.

La figure IV-8 résume les résultats.

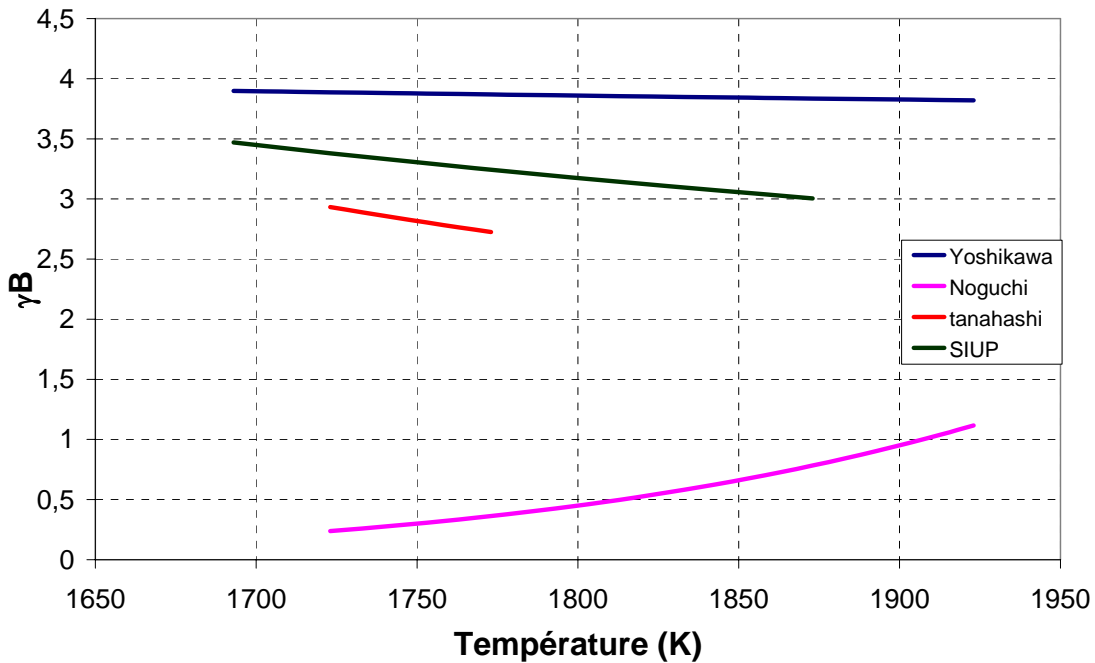


Figure IV-8 : Comparaison des coefficients d'activité du bore dans le silicium liquide proposés par différents auteurs.

Les données thermodynamiques relatives au bore dans le silicium liquide présentent quelques contradictions et surtout des incertitudes élevées. Les conditions expérimentales (creusets, atmosphère, analyses) semblent essentielles pour valider ces données thermodynamiques. En effet suivant les travaux le coefficient d'activité augmente ou diminue lorsque la température augmente.

Yoshikawa *et al.* [84] calcule le coefficient d'activité du bore à partir des mesures de Noguchi *et al.* [82] mais en tenant compte de la nitruration du silicium. Ces résultats sont en accord avec ceux calculés à partir de ses mesures. Le coefficient d'activité semble donc diminuer lorsque la température augmente, sa valeur se situerait aux environs de 3, ce qui correspond à une tendance à la démixtion. L'évolution du coefficient d'activité en fonction de la température est un paramètre important d'un point de vue procédé de purification. Cette information

thermodynamique nous indique que l'augmentation de la température réduit l'évaporation du bore.

IV-2-1-3-2. Le phosphore

Miki et *al.* [73] ont étudié la thermodynamique du phosphore dans le silicium liquide pour des compositions de 0.0134 à 0.0998 % de phosphore et des températures de 1723 à 1848 K.

Un alliage silicium-phosphore est mis à l'équilibre sous une atmosphère contrôlée en phosphore. Un générateur de vapeur de phosphore assure une pression partielle de phosphore $p(P_4)$ constante : du phosphore (rouge) est chauffé entre 398 et 443 K et un flux d'argon circule dans un tube à un débit de 190 cc/min (figure IV-9). A la température du silicium liquide la pression de P_4 peut s'exprimer par la relation :

$$p(P_4) = \frac{1}{2} p(P_2) + \frac{1}{4} p(P)$$

Pour déterminer la pression partielle d'équilibre P_2 au dessus du silicium, de l'argent liquide est mis à l'équilibre avec un mélange de gaz (argon + phosphore) à la même température que le silicium liquide. L'enthalpie de dissolution du phosphore dans l'argent étant déjà connue, la pression partielle d'équilibre de P_2 est déterminée.

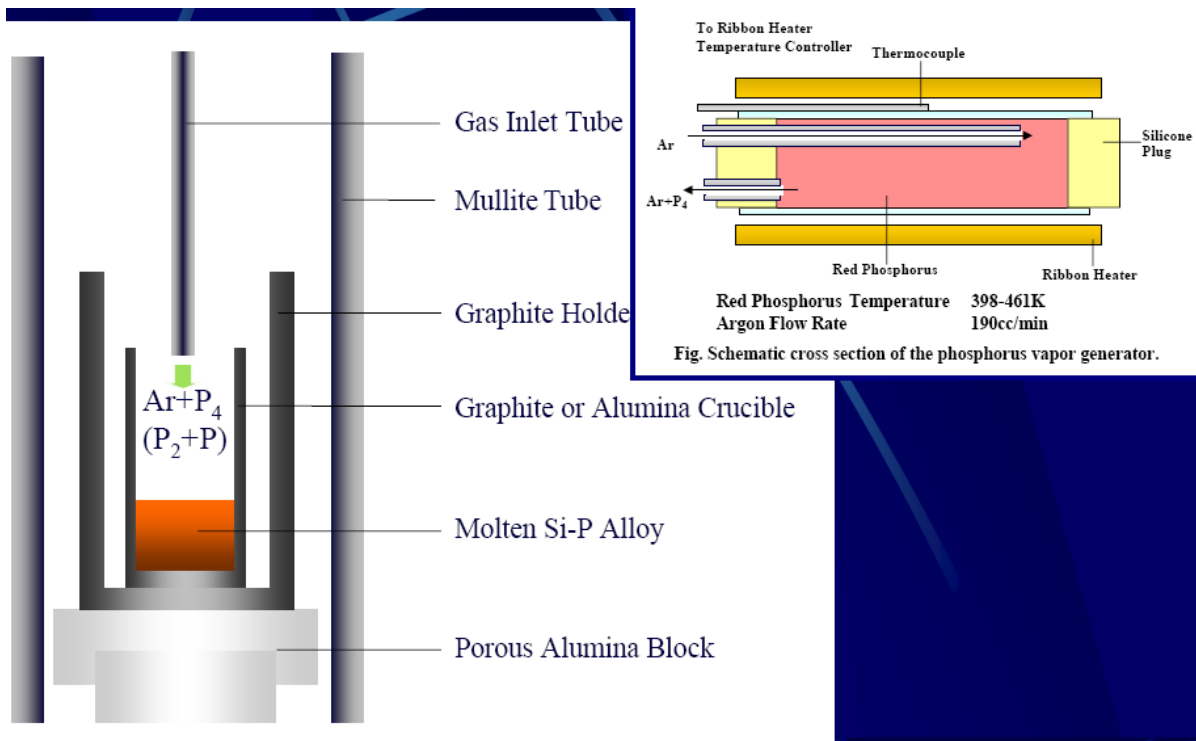
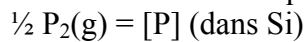


Figure IV-9 Dispositif expérimental de Miki et *al.* pour déterminer l'énergie de Gibbs de dissolution du phosphore [49]

La réaction de dissolution du phosphore dans le silicium liquide se traduit par :



$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{f_P}{P_{P_2}^{0.5}}$$

$$\Delta G^0 = -139\,000 (\pm 2000) + 43.4 (\pm 10.1T) \text{ (J/mol)}$$

Zaitsev et *al.* [87] ont aussi déterminé les données thermodynamiques relatives au phosphore dans le silicium liquide pour de faibles concentrations en phosphore. Ils utilisent la spectrométrie de masse avec une cellule d'effusion pour déterminer la composition de la phase vapeur d'un mélange silicium phosphore de 1507 à 1831 K, pour des compositions de 0.09% à 26.5% de phosphore. A partir des valeurs de pression de P_2 , l'activité du phosphore est déterminée pour une centaine de compositions et températures. Les disparités avec les données de Miki et *al.* [73] sont discutées. D'après Zaitsev, la valeur de l'enthalpie libre de dissolution de phosphore dans l'argent utilisée pour déterminer la pression partielle de diphosphore (P_2) est fautive. En corrigeant cette valeur, il obtient une bonne concordance des mesures de Miki et *al.* avec les siennes :

$$\Delta G^\circ = -99\,500 + 29.46\,T \text{ (J/mol)}$$

Zaitsev et *al.* [87] ont également déterminé l'activité du phosphore :

$$\text{Log } \gamma_{P_0} = -1940 / T + 0.830$$

Le phosphore est visiblement stable dans le silicium liquide, l'énergie de Gibbs de dissolution de P_2 est de l'ordre de -60 kJ/mol aux alentours de 1800 K.

Les données thermodynamiques relatives au système Si-P, utilisées pour construire la base SiUP n'ont pas été publiées, elles sont cependant en accord avec la littérature [73, 87].

IV-2-1-3-3. Solubilité du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans le silicium liquide

Les solubilités de l'oxygène et du carbone ont fait l'objet de nombreuses études [88, 89]. Ces deux éléments entrent dans la composition des creusets utilisés dans le cadre de la purification et de la cristallisation. Leur solubilité dans le silicium en fonction de la température revêt donc un intérêt particulier si on veut s'intéresser à la contamination apportée par le matériau des creusets.

Le carbone

Dans la base de données SiUP à notre disposition, la solubilité du carbone est incorrecte. La base de données peut difficilement être utilisée pour l'étude de cette impureté.

Les valeurs déterminées par Yanaba [88] en équilibrant du silicium avec du SiC semblent en accord avec la littérature (figure IV-10). Yanaba a pris soin d'utiliser un silicium avec une faible teneur en oxygène, car la présence de ce dernier modifie la solubilité du carbone dans le silicium liquide [90].

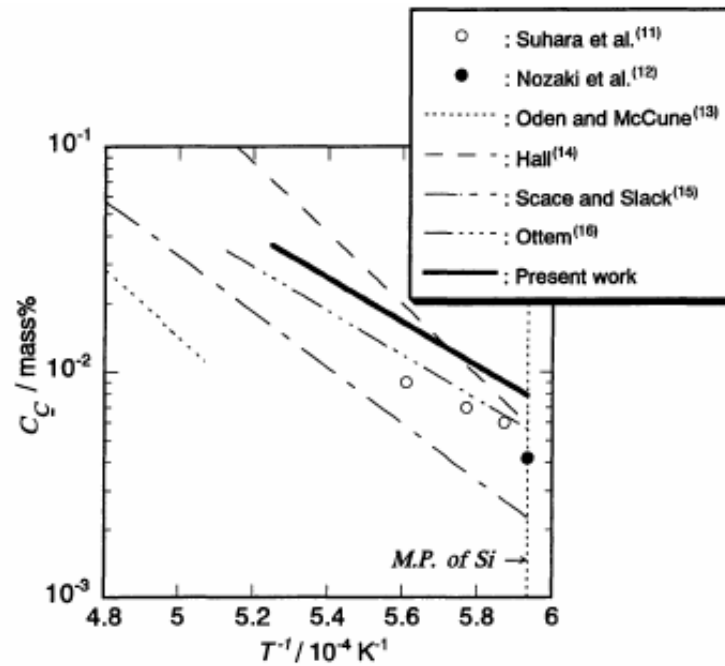


Figure IV-10 Solubilité du carbone dans le silicium en équilibre avec SiC [88].

L'oxygène

La solubilité de l'oxygène est un paramètre important du procédé de purification car il est utilisé comme gaz réactif. La présence d'impureté dans le silicium liquide peut affecter la solubilité de l'oxygène [71,90]. La présence de dopants a tendance à augmenter la solubilité de l'oxygène [70].

Dans la base de données SiUP, la solubilité de l'oxygène a été extraite par Spencer [91], ces valeurs semblent surévaluées par comparaison à celles de Narushima et *al.* [89] obtenues en équilibrant du silicium solide avec de la cristobalite (SiO_2) (figure IV-11).

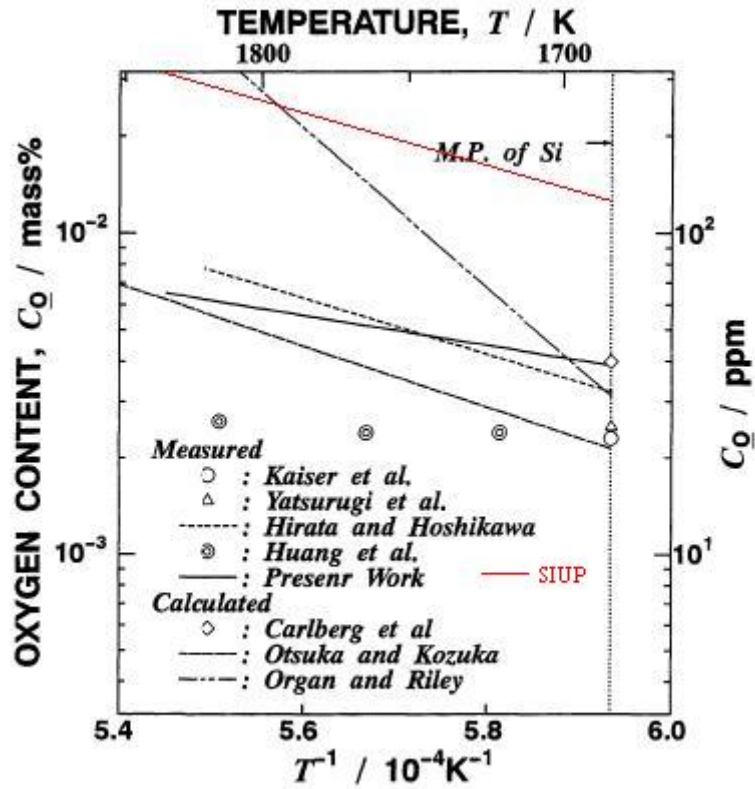


Figure IV-11 Evolution de la solubilité de l'oxygène en fonction de la température du silicium liquide [89]

L'hydrogène

Les traitements pour volatiliser le bore utilisent de l'hydrogène. Il serait souhaitable d'obtenir des données sur l'hydrogène dans le silicium liquide (solubilité, enthalpie de dissolution...). Ces données doivent vraisemblablement intervenir dans la volatilisation du bore. Mais ces données sont quasiment inaccessibles expérimentalement dans un métal liquide à haute température (méthode de Sievert). Toutefois Ikari *et al.* [92] estiment la solubilité de l'hydrogène inférieure à 60 ppma à la température de fusion du silicium. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux dans le silicium liquide est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (diffusivité moyenne de H_2 dans un liquide [93]).

IV-2-2. Les divergences et les manques de la base de données

Certaines données qui auraient été nécessaires à nos calculs, notamment pour la volatilisation du bore, sont absentes de la base de données SiUP.

- Le système Si-H n'a pas été optimisé pour cette base, la solubilité de l'hydrogène dans le silicium n'a pas été introduite dans la base de données.
- Les interactions du bore avec les autres impuretés présentes ne sont pas traitées dans la base. Alors que l'interaction bore oxygène est importante dans le silicium liquide.
- La solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide est surévaluée d'un facteur 3 comparée aux données disponibles dans la littérature.
- La solubilité du carbone dans le silicium liquide n'a pas été introduite correctement dans la base de données.

La base SiUP bien qu'étant optimisée pour les impuretés à faibles teneurs dans le silicium liquide n'est pas parfaitement adaptée à nos calculs. L'idéal serait de construire une base de données manuellement à partir des données relevées dans la littérature pour le système Si-B-O-H.

Création d'une base de données silicium solide

La phase silicium solide de la base SiUP ne tient pas compte de la solubilité dans le silicium solide de certains éléments en fonction de la température. Nous avons donc créé une base de données avec les principales impuretés du silicium métallurgique, Al, Fe, Ca, Cu, B, P, Ti.

Dans cette base le silicium solide est constitué de deux réseaux pour tenir compte de la place des impuretés dans le réseau du silicium. Celles-ci pouvant se situer en substitution d'un atome de silicium, ou dans des sites interstitiels (tétraédriques).

Les éléments en position substitutionnelle dans le silicium sont le bore, l'aluminium, le calcium et le phosphore. Les éléments en position interstitielle dans le silicium sont le fer, le titane et l'oxygène.

Les données thermodynamiques (C_p , H_{298K} , S_{298K}) sont issues des données SGTE (Scientific Groupe Thermodata Europe). Les solubilités obtenues sont en accord avec celles référencées [94].

IV-2-3. Les calculs thermodynamiques

IV-2-3-1. Forme chimique du bore et du phosphore dans le silicium métallurgique

Le bore

Le silicium métallurgique contient comme impuretés quantité d'éléments différents (tableau IV-1). Il y a possibilités d'interactions multiples entre éléments dissous dans le silicium (liquide ou solide). Ces interactions peuvent être traduites dans les modèles de solution par la formation de « complexes » de types XY (modèle quasi chimique). Dans le cas du bore, la présence éventuelle de borures (XBn) dans le silicium serait susceptible de modifier la cinétique de volatilisation.

Pour étudier l'éventuelle formation de borures au cours de la solidification nous avons entré les teneurs des principales impuretés contenues dans le silicium métallurgique (tableau IV-1). La figure IV-12 indique la formation possible de borures en fonction de la température.

Impuretés	Silicium métallurgique
B	40
P	20
O	3000
C	600
Fe	2000
Al	100-200
Ca	500-600
Ti	200
Cr	50

Tableau IV-1 Concentrations typiques en impuretés dans le silicium métallurgique [1]

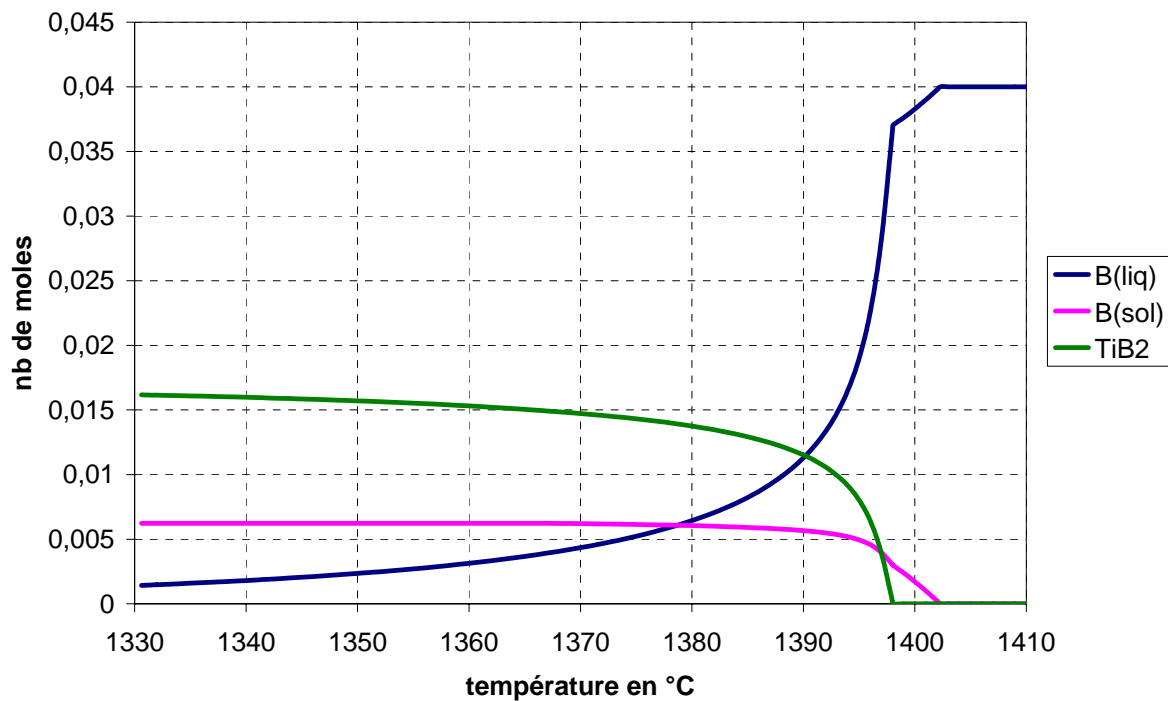


Figure IV-12 : forme du bore au cours d'une solidification de type SCHEIL, (calcul effectué avec les teneurs du tableau IV-1)

La présence d'impuretés dans le silicium liquide abaisse la température de solidification du silicium, cette phase silicium liquide contient des impuretés à l'état liquide qui précipitent ou se dissolvent dans la structure du silicium au cours du refroidissement.

Le borure le plus stable est TiB_2 , la formation de ce composé est aussi thermodynamiquement plus favorable que la formation de TiSi_x . Mais TiB_2 apparaît à des températures de l'ordre de 1398 °C (figure IV-12). Dans des conditions réelles de solidification, le silicium est presque

entièrement solide à cette température, et le titane tout comme le bore, sont des diffuseurs «lents» (voir figure III-2) dans le silicium solide. Dans ces conditions, la formation de TiB_2 dans les dendrites de silicium solide apparaît peu vraisemblable. La seule possibilité pour former du TiB_2 est la précipitation du titane avec le bore aux joints de grains, cette formation est possible car le titane est sous forme liquide au voisinage de 1398°C .

Le composé TiB_2 a déjà été observé aux joints de grains dans le cadre d'une solidification d'un alliage Al-Si avec environ 50% d'aluminium et une centaine de ppm de titane [50]. La présence de borures provenant des matières premières comme B_4C ne peut être exclue. Mais ces éventuels borures sont sans doute rares puisque nous n'avons pas réussi à les observer par des analyses à la microsonde sur des échantillons de silicium contenant de l'ordre de $50\text{ }\mu\text{g/g}$ de bore.

Le phosphore

L'étude d'Anglèzio [63] a décelé la moitié du phosphore contenu dans le silicium métallurgique présent dans une phase $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$. Dans cette phase, le phosphore est soit dissous dans la phase, soit sous forme de précipités AlP. Un calcul sous Factsage nous indique le domaine de prédominance d'AlP par rapport à Ca_3P_2 . Le composé Ca_3P_2 n'apparaît que pour un ratio Ca/Al de 96% (figure IV-13).



Figure IV-13 Diagramme de phases Si_2Ca – Si_2Al avec 1% de P

IV-2-3-2. Calculs du ratio gaz/silicium liquide

Appliquer un calcul thermodynamique, c'est-à-dire calculer un équilibre dans une boîte fermée, alors que le procédé de purification comporte un renouvellement de la phase gazeuse est inadapté. Mais nous ne disposons pas des outils spécifiques du génie chimique qui permettrait une meilleure description de notre système. Les calculs thermodynamiques nous permettront cependant de définir le sens de variation des principaux paramètres. Pour réaliser ces calculs dans les meilleures conditions, il apparaît nécessaire d'estimer correctement le ratio gaz/silicium. Notre système se limite aux couches limites de diffusion, dans le silicium et dans la phase gazeuse.

Pour le plasma, la température moyenne dans la couche limite est de l'ordre de 5000 K, et l'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 1 mm. La quantité d'atomes d'argon pour une surface d'1 mètre carré est de :

$$P = n.k.T$$

$$\text{D'où } n = 1,5 \cdot 10^{24} \text{ at.m}^3$$

$$\text{Soit dans notre couche limite } n_{\text{plasma}} = 1,5 \cdot 10^{21} \text{ atomes}$$

Dans le silicium la couche limite, calculée par les modélisations, est de l'ordre de 20 μm (§ V-2-1-3)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n.M}{V}$$

$$n = \frac{\rho.V}{M} = \frac{2,5 \cdot 10^6 \cdot 20 \cdot 10^{-6}}{28,1} = 1,8 \text{ moles} = 1 \cdot 10^{24} \text{ atomes}$$

La quantité d'argon est fixée de manière arbitraire à 1 mole. La quantité de silicium sera donc fixée à 700 moles. Le rapport Ar/Si sera toujours constant dans nos calculs. En effet si on l'augmente, on facilite artificiellement l'élimination des produits gazeux formés ce qui déplace les équilibres réactionnels dans le sens de la formation des produits.

- La quantité d'impureté, B, P, est fixée par la composition du silicium métallurgique utilisé dans le procédé.

- La quantité d'oxygène est limitée de manière à avoir une pression partielle d'oxygène dans les gaz inférieure au seuil d'apparition de la couche de silice (§ III-2-3-4-2). C'est une condition réaliste du point de vue du procédé.

- La quantité d'hydrogène est définie par rapport à la quantité d'oxygène. Elle est choisie afin d'obtenir un ratio H_2/O_2 proche de 3 (conditions représentatives des conditions expérimentales)

Sauf indications contraires, les molarités sont donc :

Si	700
B	0,007
Ar	1
O ₂	0,0085
H ₂	0,02

III-2-3-3. Elimination du phosphore

D'après notre étude bibliographique, trois voies sont envisageables pour éliminer le phosphore :

- Une évaporation à basse pression ou sous argon
- Une évaporation réactive avec l'azote
- Une ségrégation grâce à l'ajout d'aluminium.

IV-2-3-3-1. Evaporation à basse pression (ou sous argon)

Contrairement à celui du bore, le coefficient d'activité du phosphore dans le silicium liquide augmente avec la température. Le calcul thermodynamique (figure IV-14) nous montre le gain possible dans l'élimination du phosphore apporté par l'élévation de température.

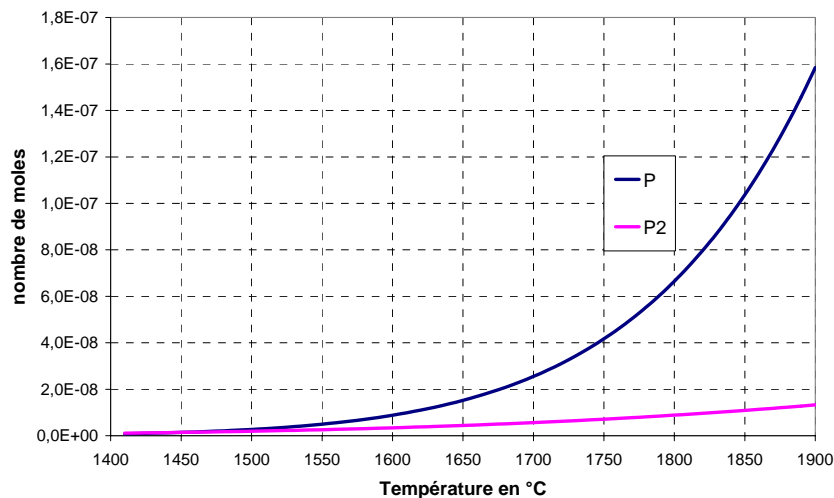


Figure IV-14 Forme du phosphore évaporé pour (700 Si + 0.0014 P + 1 Ar)

L'espèce gazeuse prépondérante pour des faibles concentrations ($< 50 \mu\text{g/g}$) sera P_{gaz} , cette espèce a une pression de vapeur plus forte que P_2 ou P_4 . A basse température, le phosphore apparaît difficilement évaporable à basse pression ou sous un balayage d'argon, une forte surchauffe du silicium peut néanmoins améliorer la volatilisation.

IV-2-3-3-2. Volatilisation sous azote

Les calculs thermodynamiques sont réalisés avec de l'azote, gaz beaucoup plus simple à mettre en œuvre dans un plasma que l'ammoniac. Ces calculs nous donnent une évaporation du phosphore de l'ordre de 1000 fois supérieure à celle obtenue avec un traitement à l'oxygène. L'utilisation d'azote impose, comme pour l'oxygène, une limitation du débit due à la formation d'une couche solide de Si_3N_4 à la surface du silicium (figure IV-15). Nous déterminons aussi la quantité de phosphore évaporée en fonction de la température en limite de formation de la couche de Si_3N_4 (figure IV-16).

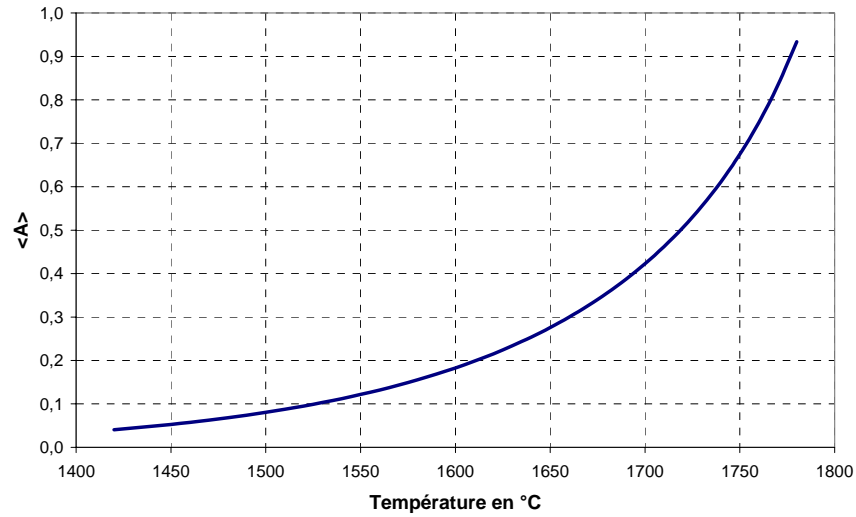


Figure IV-15 Seuil d'apparition de la couche de Si_3N_4 en fonction de la température
(700 Si + 1 Ar + <A> N_2)

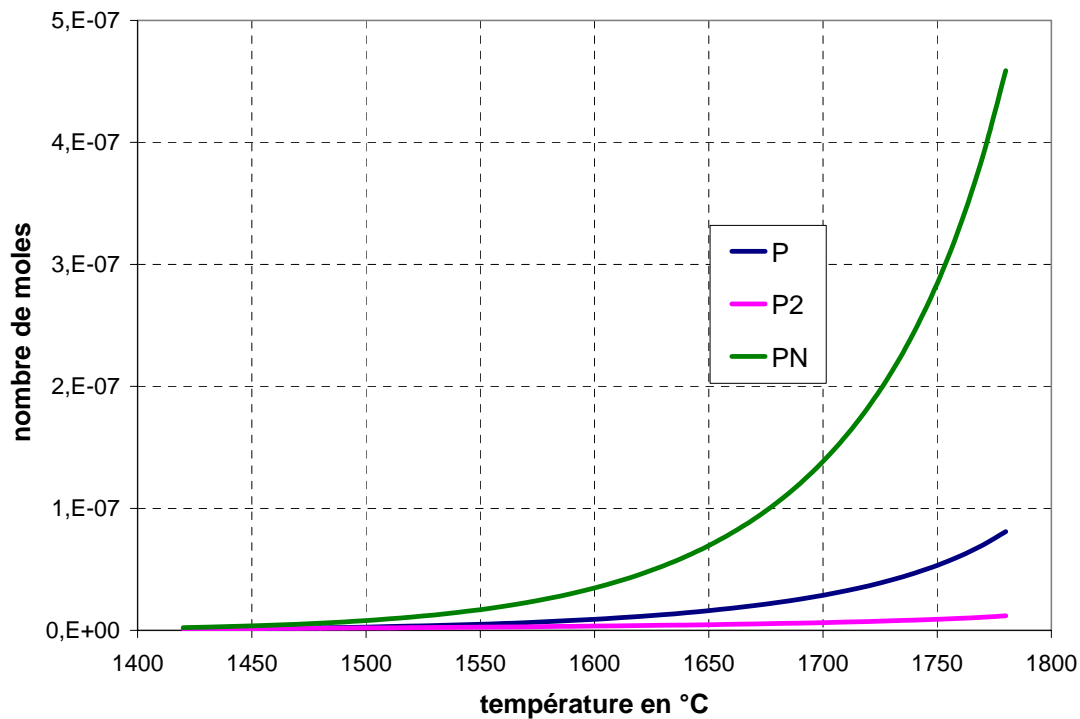


Figure IV-16 Phosphore évaporé en limite de formation de la couche de Si_3N_4
(700 Si + 0.0014 P + 1 Ar + <A> N_2)

Ces calculs thermodynamiques ci-dessus représentent l'élimination du phosphore par un traitement en phase gazeuse. Dans notre cas nous envisagerons un traitement sous plasma, l'apport d'espèces réactives provenant du plasma pourrait favoriser la volatilisation.

IV-2-3-3-3. Ségrégation par ajout d'aluminium

Nous cherchons à évaluer ici la possibilité d'éliminer le phosphore par l'ajout d'éléments avant la ségrégation, il s'agit de techniques couramment utilisées dans le domaine de la métallurgie.

En utilisant notre base de données silicium (solide) développée sous Factsage, l'impact de l'ajout d'un élément sur la ségrégation du phosphore est évalué au cours d'une solidification à masse constante, de type Scheil. Durant cette solidification, la diffusion est considérée comme infiniment lente dans le solide et infiniment rapide dans le soluté. Cette représentation est le cas limite lors d'une solidification frontale et rapide. Dans la pratique, au cours de la solidification le liquide est piégé dans des espaces interdendritiques, l'effet de ségrégation est ralenti.

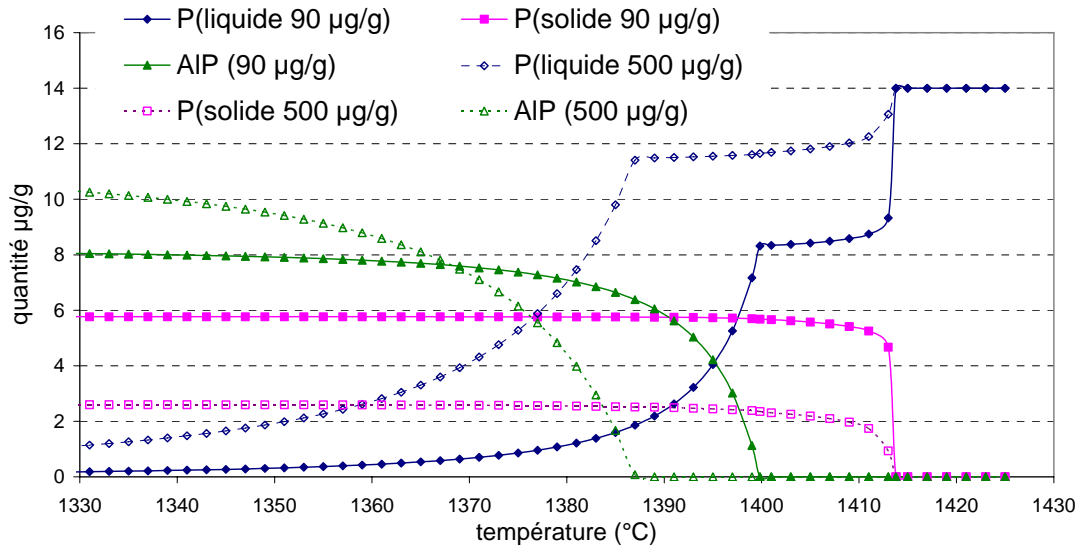


Figure IV-17 Effet de l'ajout d'aluminium sur la ségrégation du phosphore (teneur en Al = 90 ou 500 µg/g, teneur en P = 14 µg/g).

L'ajout d'aluminium semble favoriser la concentration du phosphore dans la phase liquide ; une meilleure ségrégation du phosphore est envisageable (figure IV-17). Dans ces conditions, le phosphore se solidifie à « basse température » sous forme de précipités AIP, la diffusion du phosphore du précipité AIP vers le silicium solide est ainsi limitée. Le pourcentage de phase liquide est plus important lorsque la température baisse pour une concentration en aluminium plus élevée (figure IV-18).

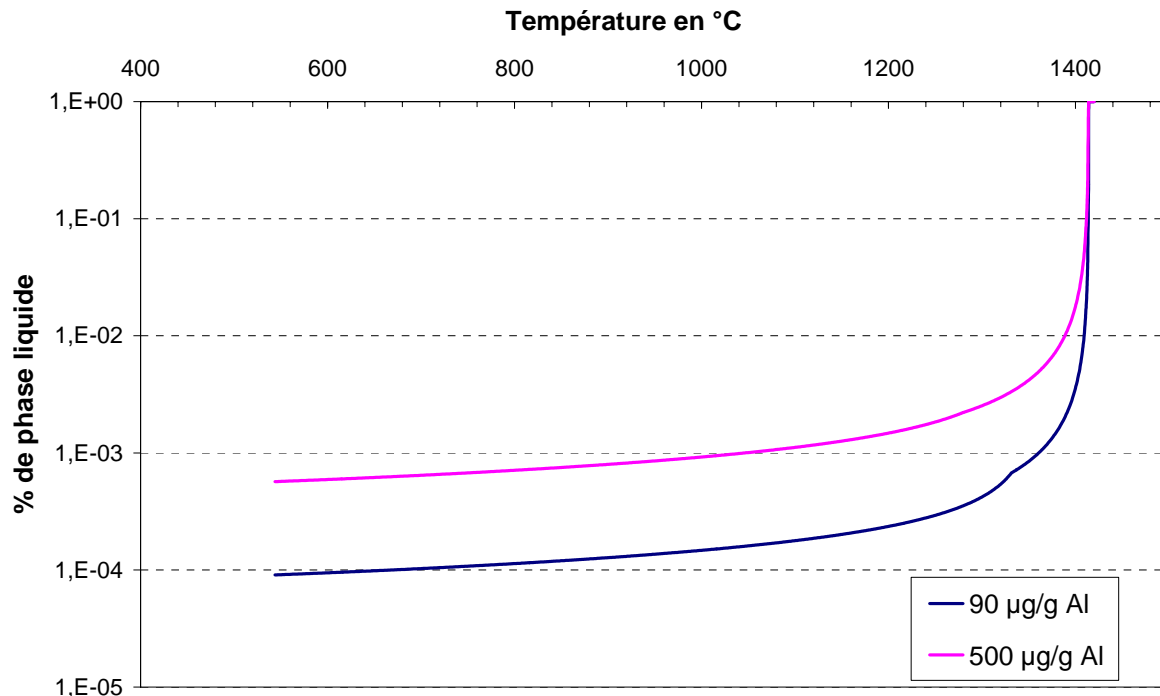


Figure IV-18 Effet de l'ajout d'aluminium sur la quantité de phase liquide en fonction de la température (teneur en Al = 90 ou 500 µg/g).

Ces calculs sont réalisés avec une base de données qui ne tient pas compte des interactions entre le phosphore et les autres éléments (dans la phase liquide et solide).

IV-2-3-4. Elimination du bore

IV-2-3-4-1. Traitement H₂

L'effet de l'hydrogène dans l'élimination du bore est mal connu. L'avantage de l'hydrogène comparé à l'oxygène (ou à l'azote) c'est que son débit n'est pas limité par la formation d'une couche solide en surface. Néanmoins l'utilisation de quantités importantes d'hydrogène impose des dispositifs de sécurité comme la dilution ou la combustion des gaz de sortie.

Un calcul dans nos conditions standard nous indique que la forme la plus volatile du bore est BH₂ (figure IV-18). Un traitement hydrogène ne purifie pas le silicium en bore, puisque le nombre de moles de SiH est d'environ 10⁻⁴.

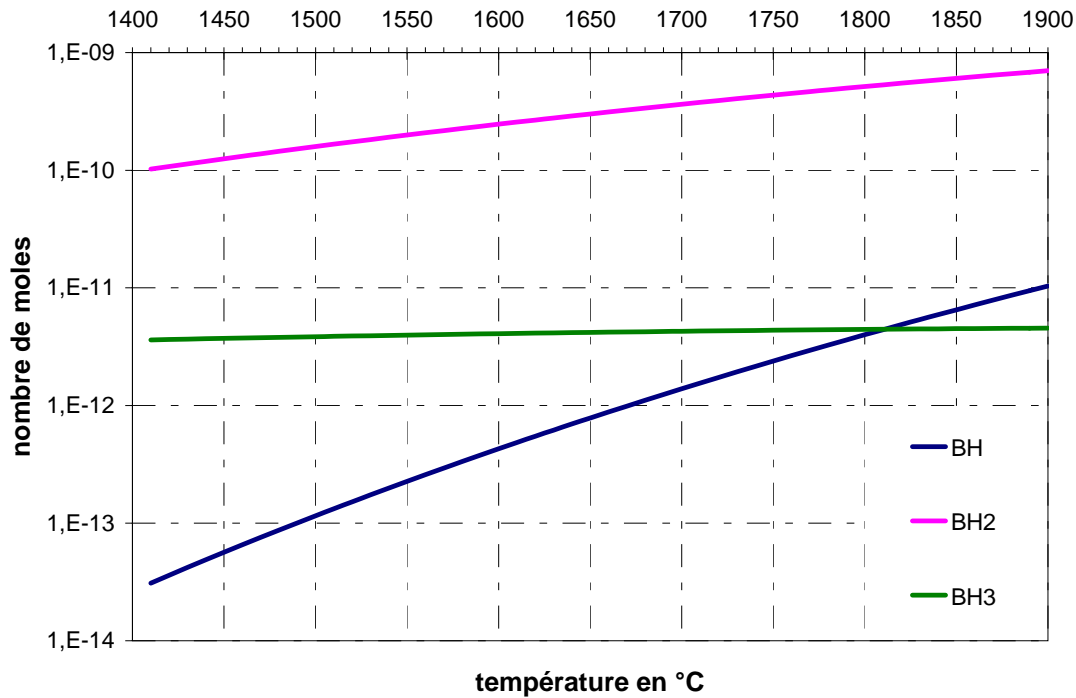


Figure IV-18 Volatilisation du bore par un traitement argon-hydrogène ($700 \text{ Si} + 0.007 \text{ B} + 1 \text{ Ar} + 0.02 \text{ H}_2$)

IV-2-3-4-2. Traitement O_2

D'après nos données thermodynamiques, l'énergie de Gibbs de formation de SiO est inférieure à celle de BO . L'oxygène seul serait inefficace pour purifier le silicium en bore. Il faut à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène pour purifier le silicium en bore. La volatilisation du bore est d'autant plus élevée que le débit de vapeur d'eau est élevé.

Dans cette partie nous traitons l'effet d'un traitement à l'oxygène en phase gazeuse.

Lors d'un traitement à l'oxygène la couche de silice apparaît lorsque la pression partielle d'oxygène est trop élevée. Le seuil d'apparition de la couche de silice est fonction de la température. Le calcul thermodynamique permet de déterminer, en fonction de la température, pour quelle pression partielle d'oxygène à la surface du silicium apparaît cette couche (figure IV-19).

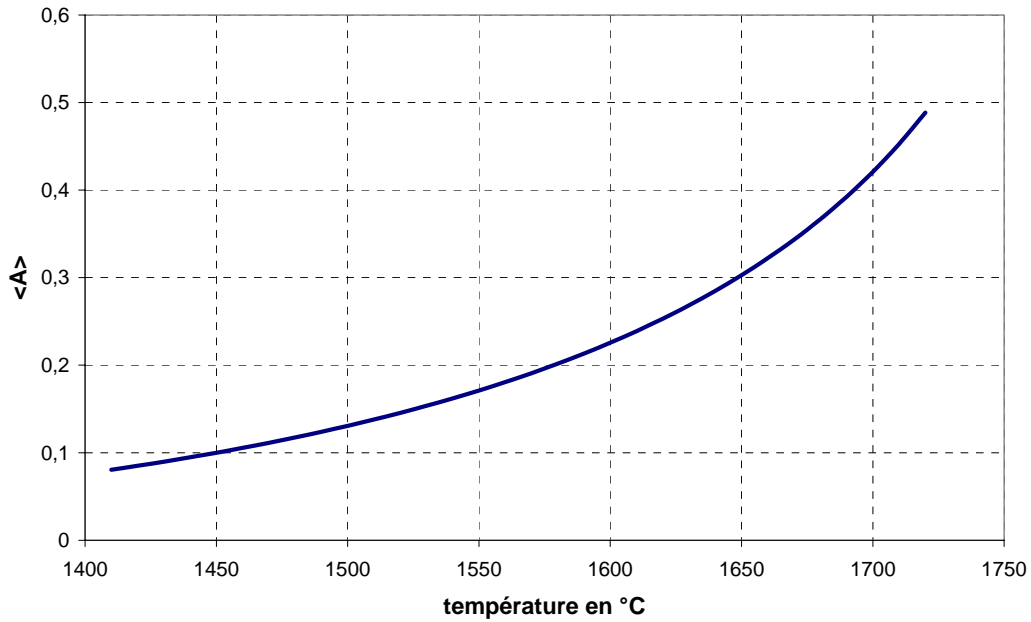


Figure IV-19 Seuil d'apparition de la couche de SiO₂ en fonction de la température (700 Si + 1 Ar + <A> O₂)

Remarque : la pression partielle d'oxygène à 1420°C ($p_{O_2}=0.0085$) sera utilisée lors des prochains calculs, notamment avec le bore, comme la quantité maximale d'oxygène injectable.

IV-2-3-4-3. Traitement H₂ et O₂

Tous les traitements en phase gazeuse qui éliminent du bore utilisent comme gaz réactifs un mélange H₂/O₂, car la forme volatile la plus stable du bore est HBO.

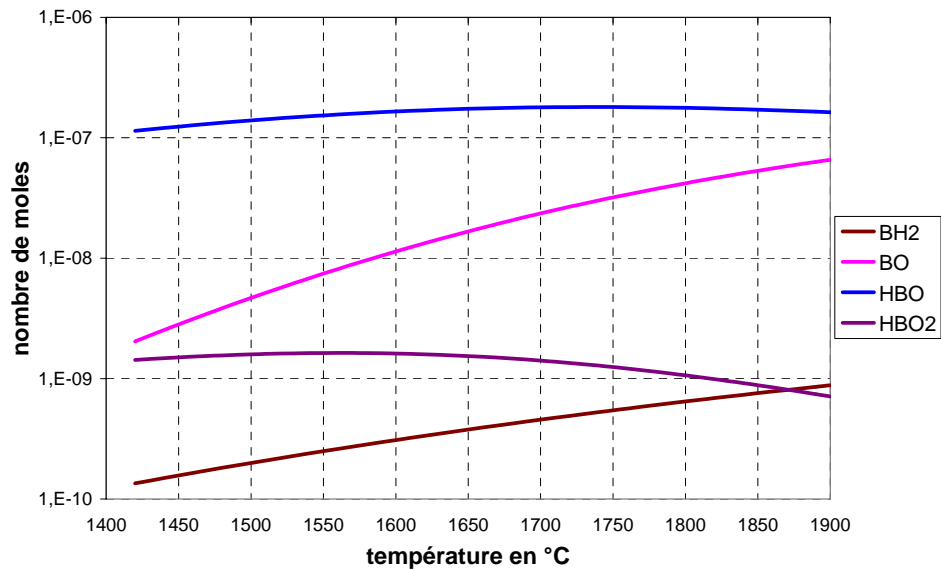


Figure IV-20 : Calcul thermodynamique de la forme chimique du bore (700 Si + 1 Ar + 0.0085 O₂ + 0.025 H₂ + 0.007 B)

Les principales espèces formées sont donc HBO et BO avec environ dix fois plus de HBO que de BO, les autres espèces BH_2 et HBO_2 sont négligeables.

L'évolution de la quantité de moles de HBO et HBO_2 en fonction de la température est surprenante : elle passe par un maximum. Ce comportement pourrait s'expliquer du fait que la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide augmente avec la température (figure IV-11) : la quantité d'oxygène disponible pour réagir avec le bore diminue avec la température.

D'après les données thermodynamiques qui ont servi à la construction de la base, une baisse de la volatilisation du bore avec l'augmentation de la température est attendue, du fait de l'évolution de l'activité du bore dans le silicium liquide. C'est le cas lorsque le débit $O_2(gaz)$ est nettement supérieur à la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide (figure IV-21). L'influence de la solubilité de l'oxygène serait alors moins marquée.

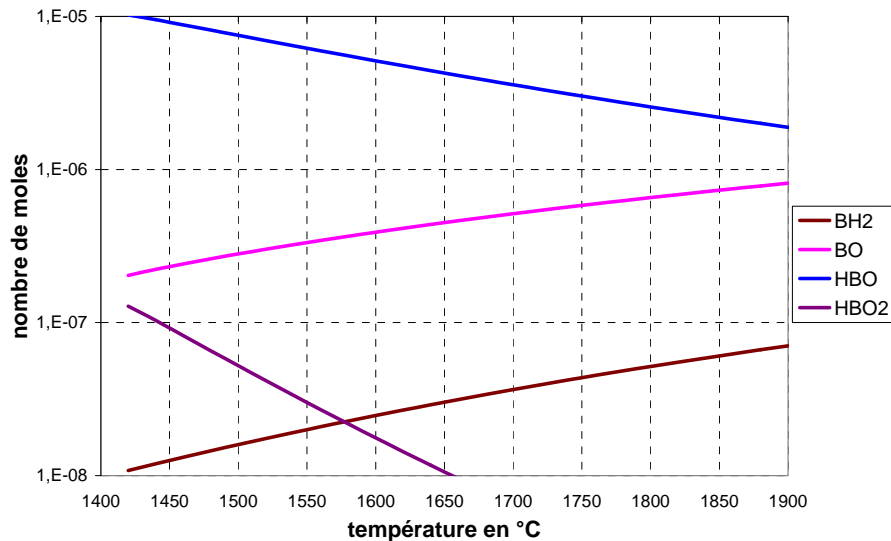


Figure IV-21 : Calcul thermodynamique de la forme chimique du bore pour
(700 Si + 100 Ar + 0.65 O_2 + 2 H_2 + 0.007 B)

L'augmentation de la température permet de retarder la formation de la couche de silice (figure IV-19). La quantité d'oxygène injectable est plus élevée, ce qui favorise la volatilisation du bore. Le calcul suivant représente la quantité de bore évaporé en fonction de la température, en se plaçant en limite de la formation de SiO_2 (figure IV-22).

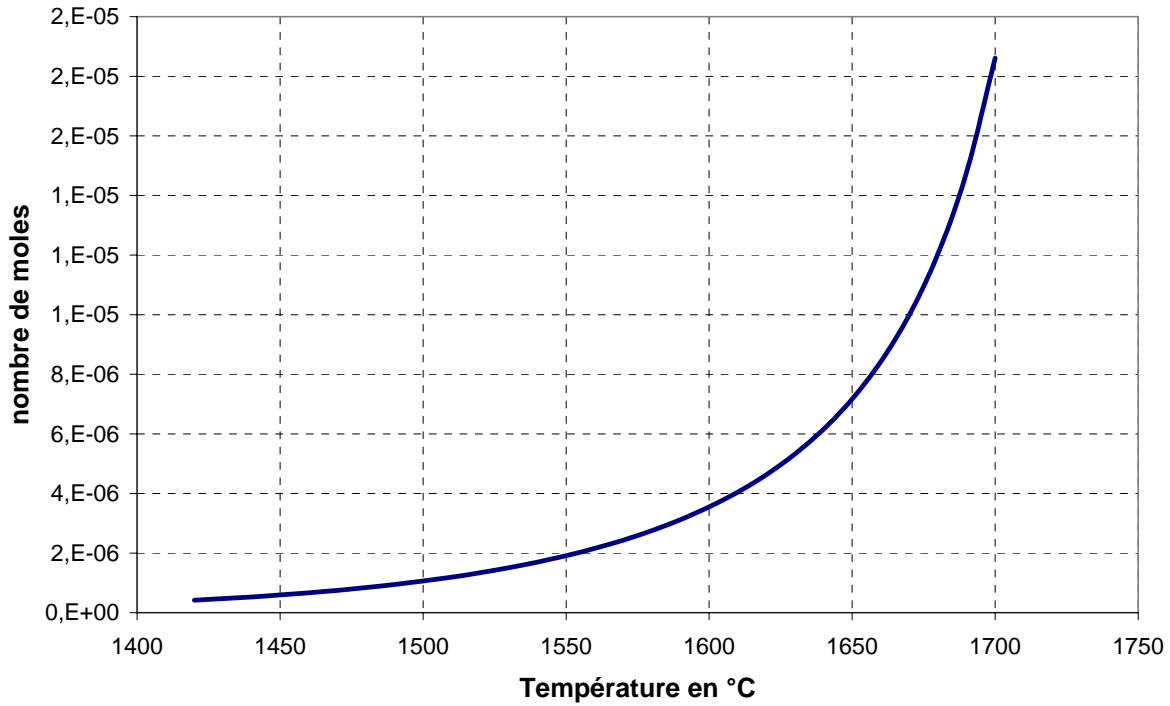


Figure IV-22 Calcul de la quantité de bore évaporé en fonction de la température en limite de formation de couche de silice



D'après ces calculs, la vitesse de volatilisation du bore croît avec la teneur en oxygène. Mais la volatilisation de silicium augmente plus vite, ce qui réduirait le temps de traitement mais diminuerait le rendement matière.

IV-3. Expérimentations

IV-3-1. Elimination du phosphore

IV-3-1-1. Evaporation thermique

L'effet d'une surchauffe du silicium sur l'élimination du phosphore a été évalué expérimentalement dans un creuset graphite chauffé par induction. La température du silicium liquide est estimée à partir de la puissance électrique injectée dans le creuset.

Une augmentation de l'évaporation du phosphore d'un facteur 2 a été observée (figure IV-24), mais cette hausse de volatilisation ne semble pas justifier un tel traitement. De plus, dans des conditions expérimentales « extrêmes » (puissance d'induction jusqu'à 100 kW pour un creuset graphite de 55 mm de diamètre), le creuset graphite se dissout, d'où la présence de nombreuses aiguilles de SiC dans le silicium (figure IV-23).



Figure IV-23 Coupe d'une charge de silicium traité à haute puissance (100 kW) et solidifié dans le creuset graphite

L'élévation de la température s'avère souhaitable pour éliminer le phosphore, néanmoins elle ne semble pas permettre d'éliminer suffisamment rapidement le phosphore. De plus travailler à des températures élevées est une source de contamination par le creuset.

IV-3-1-2. Evaporation réactive sous azote (traitement sous plasma Ar-N₂)

Dans les mêmes conditions, et avec le même dispositif expérimental que pour un traitement de purification de silicium en bore, nous testons l'effet d'un plasma Ar-N₂ sur la volatilité du phosphore.

La couche solide en surface Si₃N₄ apparaît pour une pression partielle relativement basse (figure IV-24). La limite expérimentale d'apparition de cette couche de Si₃N₄ se situe pour un débit de 0.1 l/min d'azote dans l'injecteur.

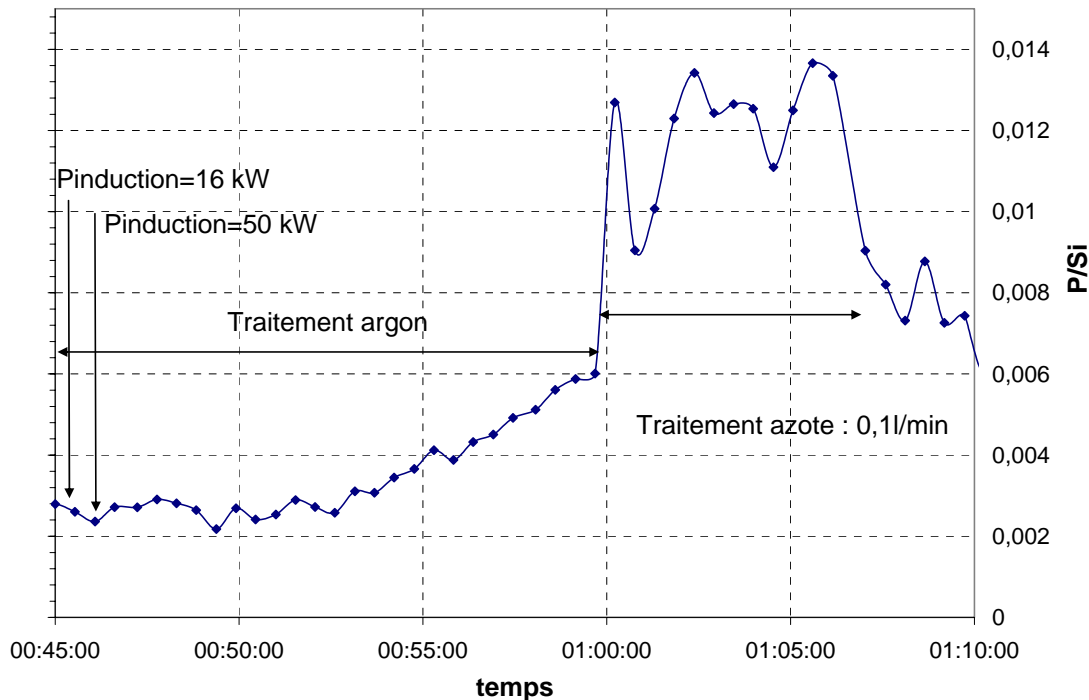


Figure IV-24 Evolution du rapport P/Si dans un creuset graphite de diamètre 55 mm

Le rapport P/Si dans les gaz de sortie augmente avec la température (entre 45' et 1 h), mais aussi avec la quantité d'azote dans le plasma.

Expérimentalement la volatilisation du phosphore augmente de façon linéaire avec la quantité d'azote introduite dans le plasma. La purification en phosphore est très faible car très peu d'azote est introduit. En augmentant la température à la surface du silicium liquide, l'évaporation thermique du phosphore augmenterait ainsi que la quantité d'azote injectable avant la formation de Si₃N₄.

En fin d'essai la puissance augmente jusqu'à 100 kW avec un débit de N₂ de 0.1 l/min, le ratio P/Si augmente jusqu'à 0.04. A cette puissance d'induction nous n'étions pas en limite de formation de la couche de nitrure.

Les données sur l'analyse des gaz de sortie par ICP sont entachées d'une incertitude liée à la présence d'azote car ce dernier modifie le transfert d'énergie dans le plasma. Par contre, comme dans le cas de la volatilisation du bore, utiliser le rapport P/Si minimise cette erreur.

Pour envisager un traitement du silicium par plasma Ar/N₂ il faudrait traiter le silicium avec une température de surface la plus élevée possible pour favoriser l'élimination du phosphore et permettre d'injecter plus d'azote. Une forte augmentation de la valeur de la puissance d'induction du creuset est difficilement envisageable pour des raisons de contaminations (figure IV-23). Contrairement au cas de la purification du bore, le brassage électromagnétique serait peut être à proscrire pour un tel traitement puisqu'il homogénéise la température du bain et il réduit ainsi la température du silicium à la surface.

IV-3-1-3. Ségrégation par ajout d'aluminium

Pour valider le calcul thermodynamique (§ IV-2-3-3-3), une expérience a été mise en place au laboratoire. Cette expérience s'inspire de celle mise en place par Yoshikawa [72], mais avec un mélange beaucoup moins concentré en aluminium.

Cet essai doit évaluer l'effet de l'ajout de 2 % d'aluminium sur la ségrégation des impuretés (phosphore et métalliques). Le dispositif expérimental est constitué d'un creuset de graphite chauffé par induction (figure IV-25). Ce creuset est rempli avec un mélange Al-Si avec 2 % d'aluminium 6N et du silicium métallurgique riche en phosphore et bore (tableau IV-2).

L'expérience s'effectue dans une enceinte sous atmosphère argon. Lorsque la fusion est achevée, le creuset est descendu à une vitesse constante de 0.5 mm/min par l'intermédiaire d'un vérin commandé par un moteur pas à pas. Le silicium solidifie progressivement par le bas du creuset (ce dispositif ressemble à une solidification de type Bridgman).

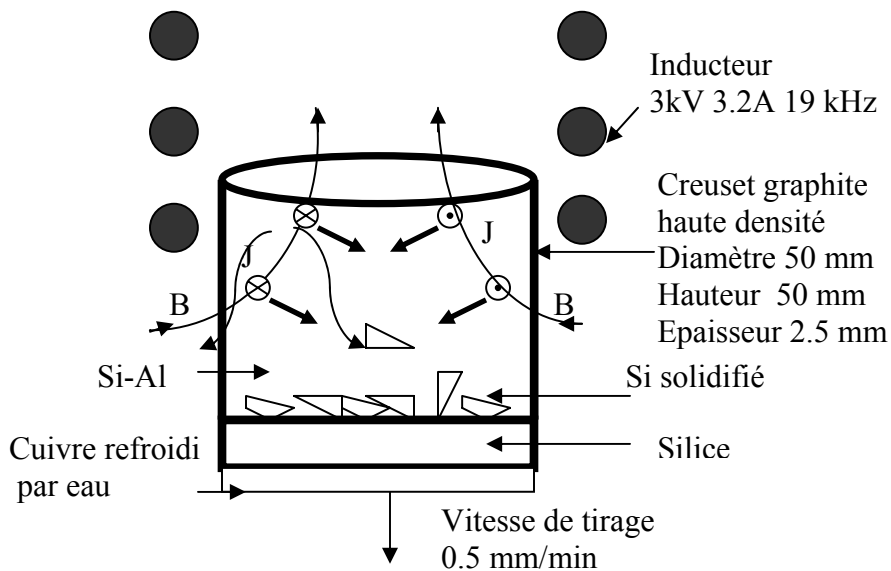


Figure IV-25 dispositif expérimental utilisé pour les essais de ségrégation

Les blocs de silicium métallurgique fournis par FerroPem présentent une grande disparité des teneurs en impureté, en effet il se produit une ségrégation lors de la solidification du liquide dans la lingotière en cuivre utilisée. Pour connaître le plus précisément possible les teneurs en impureté de la charge introduite dans le creuset, le lingot solidifié est découpé en deux dans le

sens de la verticale. Cette moitié de lingot est ensuite entièrement broyée pour procéder à l'analyse chimique. Le creuset est lui aussi chargé à partir d'un bloc découpé dans le sens de la solidification du silicium.

	Al	B	Ca	Fe	P	Ti
Si(MG) + 2%Al « initial »	50	21	69	73	15	4,1
Si(MG) + 2%Al «solidifié bas lingot »	153	14	41	8	7,3	0
Si (MG) « initial »	58	20	29	76	20	33
Si (MG) « solidifié bas de lingot »	24	16	36	0	9,3	0

Tableau IV-2 : Analyses chimiques du silicium ségrégué en µg/g

Les analyses chimiques par ICP-OES sur le matériau en bas de lingot ne révèlent pas d'effet de l'ajout d'aluminium sur le bore et le phosphore. En effet une cristallisation de référence de silicium de même origine, sans ajout d'élément donne des résultats similaires. Pour observer la ségrégation du phosphore il faudrait probablement travailler avec des concentrations en aluminium dans le mélange plus proche de l'eutectique SiAl (au moins 50 % d'Al).

Il est par ailleurs possible qu'une partie des impuretés ségrége aux joints de grains. Dans ce cas, pour observer l'effet de la ségrégation il faudrait procéder à un broyage très fin suivi d'une attaque acide. Cependant cette voie paraît difficile à envisager d'un point de vue industriel.

La contamination en aluminium est de l'ordre de 100 µg/g, ce qui n'est pas acceptable. Au niveau industriel, l'ajout d'un élément devrait s'effectuer le plus tôt possible typiquement à la sortie du four à arc ; de façon à bénéficier des étapes ultérieures de purification pour réduire la concentration en aluminium.

IV-3-2. Elimination du bore

IV-3-2-1. Traitement H₂

Pour mettre en évidence l'interaction bore-oxygène dans le silicium liquide décrite par Abe [71], nous traitons du silicium métallurgique par un plasma Ar + 2.6 l/min de H₂ dans un creuset froid avec une sole en graphite (pas de source interne d'oxygène). L'évaporation de l'oxygène contenu dans le silicium métallurgique est relativement lente. En début de traitement le silicium contient une quantité d'oxygène dissous voisine de la solubilité de l'oxygène. Après 30 min de balayage sous argon, l'intensité du signal ICP du silicium décroît (figure IV-26). L'intensité du signal ICP-OES du silicium est alors proportionnelle à la quantité d'oxygène dissous dans le silicium liquide. Lorsque le signal du silicium est négligeable (après 50 min de traitement), l'évaporation du silicium est purement thermique, il n'y a donc plus d'oxygène dissous dans le silicium liquide.

Le signal ICP-OES du bore suit l'évolution du signal du silicium. En début de traitement, l'intensité du signal du bore est maximum car la quantité d'oxygène dissous est la plus importante. En absence d'oxygène dissous (après 50 min), l'intensité du signal du bore est confondue avec le signal de fond. Augmenter le débit d'hydrogène à 5.5 l/min n'a aucun effet sur l'intensité du signal du bore.

Cela prouve que l'oxygène dissous dans le silicium participe à l'élimination du bore. Le bore s'évaporant principalement sous forme de HBO, c'est la combinaison de l'oxygène dissous et de l'hydrogène apporté à travers le plasma qui permet de volatiliser le bore.

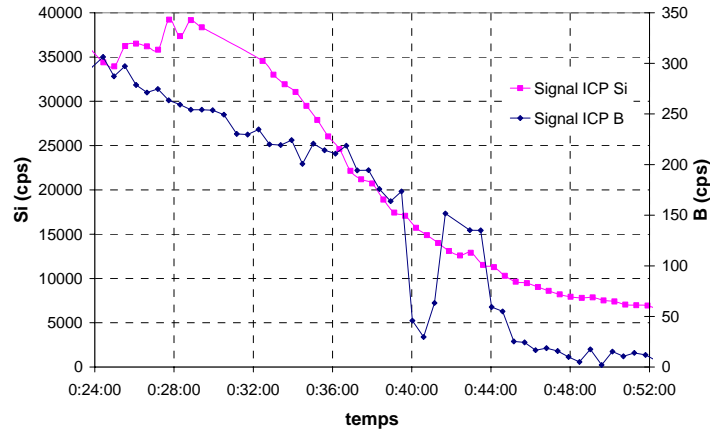


Figure IV-26 Evolution de l'intensité des signaux ICP-OES du bore et de l'oxygène pour un traitement sous Ar + H₂.

IV-3-2-2. Traitement H₂+O₂

Pour des conditions standard de traitement, le ratio B/Si dans les gaz de sortie donné par ICP-OES est de l'ordre de 100 fois supérieur au rapport des concentrations en bore et silicium dans le liquide. Une purification en bore est observée ; l'effet du plasma est indéniable. L'hypothèse la plus vraisemblable est que les états radicalaires (O[•], H[•], OH[•]) jouent un rôle déterminant dans la formation des composés volatils tels HBO.

IV-3-2-2-1. Influence du débit de O₂

Cette étude évalue, grâce à l'analyse chimique des gaz de sortie, l'influence du débit d'oxygène sur la volatilisation du bore pour différents taux d'hydrogène dans les gaz réactifs (figure IV-27). L'injection des gaz s'effectue grâce à un injecteur double flux (figure III-10). En présence d'oxygène seul, une faible évaporation de bore est observée. En présence d'hydrogène seul, la volatilisation du bore est due à la présence d'oxygène dissous dans le silicium (§ IV-3-2-1). La volatilisation du bore augmente linéairement avec le débit d'oxygène lorsque l'hydrogène est en excès (40% H₂ dans l'injecteur). Cette observation conforte les prédictions de la thermodynamique et confirme que le bore est éliminé essentiellement sous forme de HBO. Au-delà de 15% d'oxygène dans l'injecteur, en l'absence de surchauffe du silicium, une couche de silice apparaît.

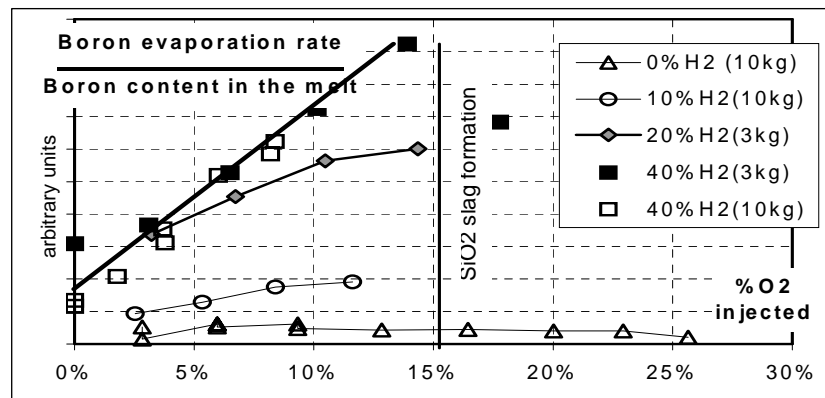


Figure IV-27. H₂/O₂ effet sur l'évaporation du bore [81].

IV-3-2-2-2. Influence du débit de H_2

Tous nos essais ont été réalisés avec la teneur en oxygène maximale admissible par le silicium (limite de formation de couche de silice).

L'étude thermodynamique sur la purification en bore par un mélange $Ar-O_2-H_2$ prévoit une évaporation du bore variant en fonction de la racine carrée du débit d'hydrogène. Expérimentalement, la quantité nécessaire et suffisante d'hydrogène semble plus complexe à déterminer car l'hydrogène n'est sans doute pas réparti de manière homogène à la surface du silicium liquide. L'analyse chimique des gaz en ligne nous permet tout de même de considérer qu'un ratio H_2/O_2 de 4 est suffisant.

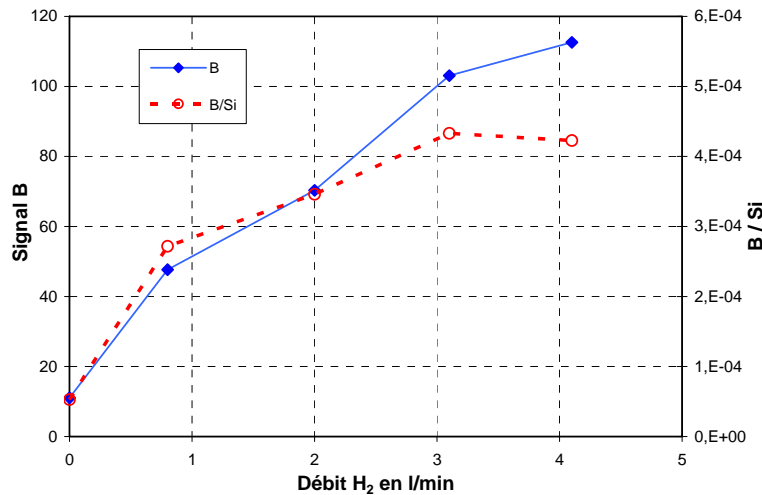


Figure IV-28 Effet du débit d'hydrogène sur l'évaporation du bore, à débit d'oxygène constant.

Une étude paramétrique du même type a été réalisée au laboratoire avec une injection d'oxygène et d'hydrogène dans l'injecteur double flux ; elle aboutissait à une évolution très similaire de l'évaporation d'argon en fonction du débit de H_2 . Néanmoins toutes ces études ne sont valables que pour un creuset de 100 mm de diamètre. Il serait intéressant de reproduire une étude avec un creuset de 180 mm de diamètre, la surface couverte par l'hydrogène provenant du plasma peut en effet être un des paramètres limitant la volatilisation du bore.

Par ailleurs, la nécessité de séparer, pour des raisons de sécurité, hydrogène et oxygène, fait jouer aux phénomènes de diffusion un rôle qui n'est pas pris en compte dans les études thermodynamiques.

IV-4. Divergence entre les calculs thermodynamiques et les expériences

Tous nos calculs thermodynamiques réalisés avec la base SiUP nous indiquent qu'il est impossible de purifier du silicium en bore par un mélange gazeux ($\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{O}_2$) : la fraction B/Si dans les gaz est inférieure à la fraction B/Si dans le silicium liquide. Or expérimentalement, il y a une purification du silicium en bore et le ratio B/Si mesuré dans les gaz, comme dans les poussières collectées en sortie de purification, est de l'ordre de 100.

Deux paramètres peuvent expliquer cette « erreur » des calculs thermodynamiques :

- La solubilité de l'oxygène est surévaluée d'un facteur 3 dans la base de données silicium SiUP.
- La forte interaction entre le bore et l'oxygène dans la phase liquide n'est pas du tout traitée dans la base. Or cette interaction doit sûrement faciliter la volatilisation du bore sous forme de HBO.

Remarque : En effectuant un calcul sans la base SiUP, avec une solution de silicium idéale (pas d'interactions impureté-silicium), tout le bore est présent sous forme gazeuse lorsque l'oxygène est en excès par rapport au bore. Comme l'activité du bore dans la base SiUP est supérieure à 1 et il semble que la volatilisation du bore par $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ soit affecté par l'interaction de l'oxygène avec le silicium liquide. D'après nos données [89], le coefficient d'activité de l'oxygène dans la base de données SiUP semble correct, ce qui n'est pas le cas de la solubilité de l'oxygène.

IV-5. Hypothèse sur le mécanisme de volatilisation du bore par un plasma $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$

Pour former des hypothèses sur les mécanismes réactionnels de volatilisation du bore, nous décomposons la réaction en deux phases : la formation d'espèces réactives par l'intermédiaire du plasma et la réaction chimique possible de ces espèces avec le bore.

IV-5-1. Espèces présentes dans un plasma $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$

A partir de la composition des gaz introduits dans le plasma, nous évaluons les espèces plasma susceptibles d'être présentes à la surface du silicium liquide.

Les principales espèces réactives produites par un plasma $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ sont typiquement :

- les radicaux O^\cdot , H^\cdot , OH^\cdot
- les ions Ar^+ , O^+ , H^+
- les électrons

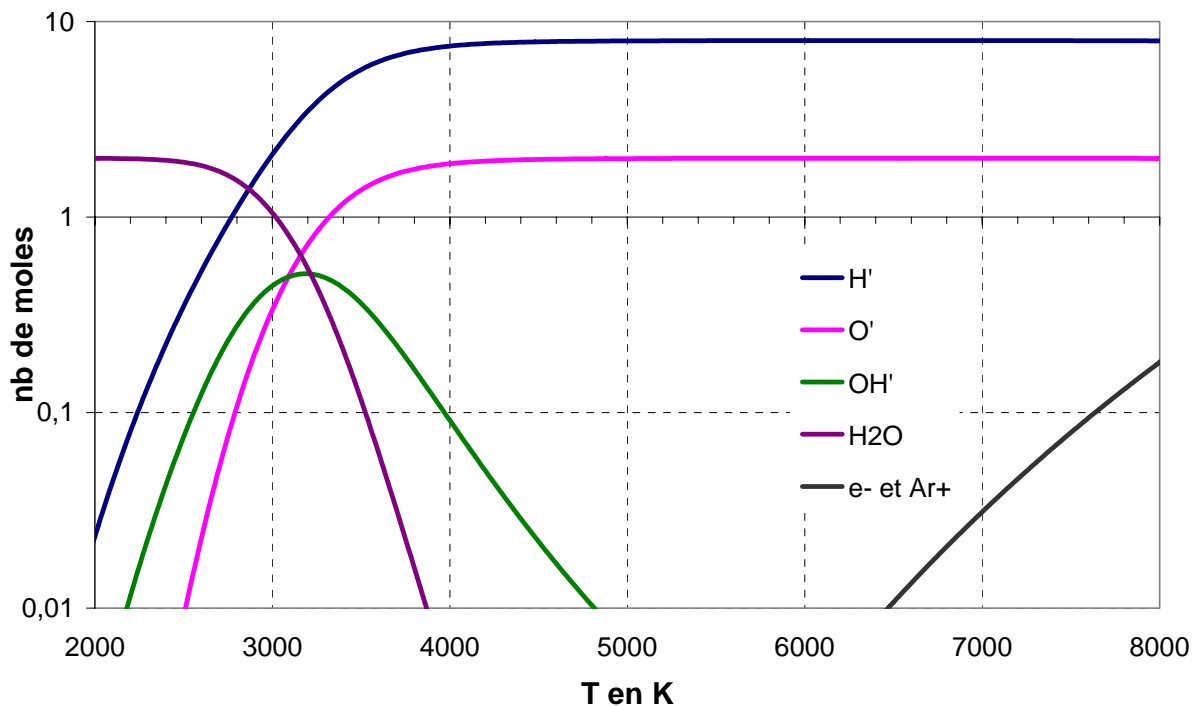


Figure IV-29 Espèces présentes dans un plasma. Calcul effectué avec
100 mol Ar + 4 mol H_2 + 1 mol O_2

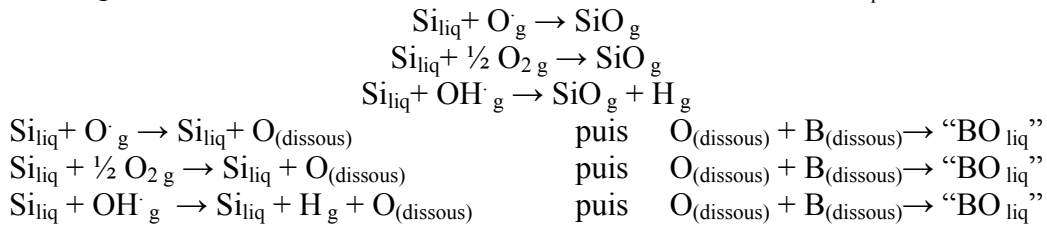
L'effet du plasma provient des radicaux, principalement $H\cdot$, $O\cdot$ et $OH\cdot$. Ces radicaux possèdent une grande réactivité et la possibilité de réagir à travers des réactions spécifiques ou non. La réactivité est due, entre autres, à leur énergie interne élevée.

IV-5-2. Mécanismes envisagés pour l'élimination du bore

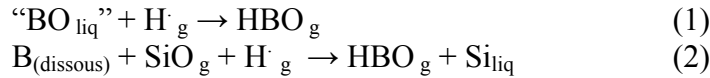
Les réactifs pouvant intervenir dans l'élimination du bore sont les radicaux $H\cdot$, $OH\cdot$, $O\cdot$ et O_{dissous} , SiO , B et « BO ». Le principal produit de la réaction d'élimination identifié par les calculs thermodynamiques est HBO .

Comme l'oxygène intervient dans la réaction sous la forme d'un composé (« BO_{liq} » ou SiO), nous proposons aussi des mécanismes d'élimination en deux étapes. Deux mécanismes sont envisagés, l'un avec l'oxygène provenant de « BO_{liq} » et l'autre de SiO .

La première étape du mécanisme consiste à former le réactif SiO ou « BO_{liq} »



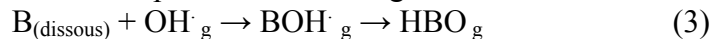
La deuxième étape du mécanisme est la formation de HBO



La réaction (1) a clairement été mise en évidence par une expérience (§IV-3-2-1). Cet intermédiaire réactionnel « BO_{liq} » est formée à partir d'un équilibre avec l'oxygène dissous dans le silicium liquide (§IV-1-2). Un calcul thermodynamique avec la base SiUP nous indique pour un faible ratio O_2/Si qu'à l'équilibre l'oxygène se trouve préférentiellement sous forme dissoute dans le silicium liquide. L'oxygène présent dans le plasma donne du O_{dissous} (puis du « BO_{liq} ») préférentiellement par rapport à SiO_g .

La réaction (2) donnée par Khattak et *al.* [78] est thermodynamiquement possible ; en revanche la probabilité de collision entre les trois molécules ($B_{(\text{dissous})}$, SiO_g et H_g) est plus faible que celle d'une réaction à deux corps (réaction 1).

La formation de HBO en une étape est aussi envisageable :



Cette réaction est plus stable d'un point de vue thermodynamique que la dissolution de l'oxygène dans le silicium liquide. Le mécanisme de conversion de $BOH\cdot$ à HBO s'effectue en libérant une énergie supérieure à 3 eV [96].

A ces deux mécanismes, il peut aussi se superposer des phénomènes de photochimie, principalement dans la phase liquide.

Les radicaux oxygènes, hydrogènes et hydroxyles, qui ont une grande énergie interne, sont très réactifs et peuvent favoriser les réactions d'éliminations.

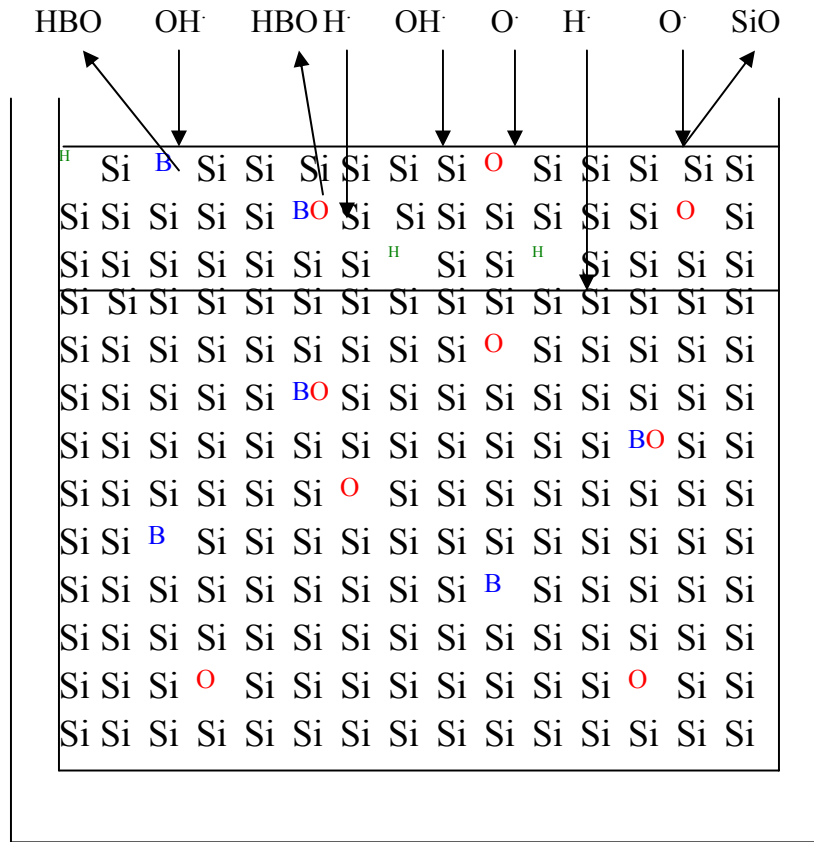
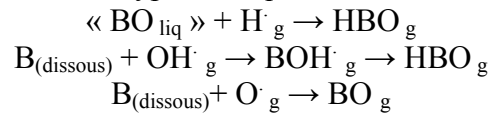


Figure IV-30 Schéma des réactions chimiques possibles à l'interface silicium liquide-plasma (Ar + H₂ + O₂)

Pour la suite de notre étude, on émet l'hypothèse que le bore se volatilise suivant :



Conclusion

Le phosphore

Nos calculs thermodynamiques nous ont permis d'envisager deux voies pour éliminer le phosphore. L'amélioration de la ségrégation grâce à l'ajout d'un élément formant un eutectique à basse température avec le silicium et la formation d'un composé gazeux volatil PN.

Ces deux techniques ont fait l'objet d'expériences à l'échelle du laboratoire :

- La solidification de type Bridgman du silicium métallurgique avec ajout d'aluminium n'a révélé aucun effet pour un faible ajout d'aluminium (2%). Le phosphore peut être piégé aux joints de grains sous forme de précipités AlP.
- Le traitement par un plasma avec de l'azote est limité par l'apparition d'une couche solide de nitrure à la surface qui limite le débit d'azote à 0.1 l/min. Néanmoins si le silicium n'était pas brassé par des forces électromagnétiques, sa température de surface augmenterait ce qui conduirait à la possibilité d'injecter plus d'azote et une meilleure volatilisation du phosphore.

Les techniques envisagées ci-dessus se révèlent peu efficaces pour purifier le silicium en phosphore. Actuellement seul le procédé de ségrégation de Ferropem a une efficacité, même si elle est faible, pour retirer cet élément.

Le bore

La volatilisation du bore par plasma est un procédé difficile à décrire. En effet le génie chimique classique ne peut pas décrire un système avec trois transformations de phases (plasma, gaz, liquide). Une étude thermodynamique est le seul moyen de décrire partiellement notre système. Dans notre cas, la cinétique n'est pas prise en compte, les calculs accèdent uniquement à la « force motrice » du système en fonction de différents paramètres. Les données thermodynamiques relatives aux impuretés dans le silicium liquide sont difficiles à évaluer notamment les interactions entre impuretés dans le silicium liquide. Les calculs thermodynamiques doivent être confrontés à l'expérience, notamment aux analyses chimiques des gaz en ligne. Le couplage entre calculs et analyses permet de formuler des hypothèses sur la forme chimique et le mécanisme d'élimination des impuretés. Ces hypothèses sont difficiles à valider compte tenu de l'incertitude sur les données thermodynamiques et l'impossibilité de déterminer la température du plasma à la surface du silicium liquide.

Nos calculs nous révèlent qu'un traitement à l'argon, oxygène et hydrogène n'éliminerait pas le bore du silicium liquide. Or d'après les données expérimentales de Theuerer [76], il y a bel et bien une volatilisation du bore. Cela est probablement dû au fait que certaines données de la base SiUP sont mal évaluées. C'est notamment le cas de la valeur de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide qui est 3 fois plus élevée que les données de la littérature.

Grâce à l'analyse chimique des gaz de sortie en ligne par ICP-OES, nous avons clairement pu mettre en évidence que l'oxygène dissous dans le silicium liquide participait à la volatilisation du

bore en présence d'hydrogène, mais faute de données thermodynamiques, nous n'avons pas introduit l'interaction bore-oxygène dans la base de données.

La portée de ces calculs est aussi limitée puisqu'ils ne tiennent pas compte des espèces actives fournies par le plasma : tous les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique. Les calculs sont effectués à la température du silicium liquide, les espèces réactives radicalaires ne peuvent donc pas être présentes. De plus la diffusion des radicaux dans le silicium liquide est totalement inconnue.

Le bore présent sous forme dissoute réagirait avec un radical $\text{OH}\cdot$ et le complexe « BO_{liq} » se volatiliserait aussi sous la forme HBO en présence d'un radical $\text{H}\cdot$. Ces deux réactions restent difficiles à dissocier.

Chapitre V : Le procédé de purification de silicium par plasma couplé à un brassage électromagnétique

Dans le chapitre précédent, grâce à l'étude thermodynamique nous avons évalué par des calculs ainsi que par des expériences l'influence des principaux paramètres sur la volatilisation du bore.

Ce chapitre se focalise sur le procédé de purification du silicium en bore par plasma inductif avec brassage électromagnétique du silicium. Après une description du pilote de laboratoire, le procédé d'élimination du bore est détaillé, celui-ci dépend principalement de trois facteurs :

- le brassage électromagnétique du silicium,
- l'apport d'espèces réactives du plasma à l'interface silicium liquide/plasma,
- la température du bain de silicium liquide.

Cette étude est menée à la fois grâce à des outils de simulations et des analyses chimiques sur les gaz de sortie et sur le silicium solide.

La première partie de l'étude porte sur le traitement plasma, après le rappel des notions fondamentales sur les plasmas thermiques, nous exposons le principe du procédé, puis nous décrivons les différents éléments constituant l'installation.

Le brassage électromagnétique du silicium nécessite un modèle numérique, pour la compréhension et l'optimisation du transfert de masse des impuretés. Le dimensionnement du four du pilote PHOTOSIL sera l'exemple auquel s'applique le modèle numérique. Dans ce cadre, l'effet des principaux paramètres (matériau du creuset, fréquence, puissance) sur le brassage électromagnétique est évalué. Des expériences en creuset froid permettent de cerner l'effet du brassage à la fois sur le transfert de masse et sur la thermique du bain de silicium liquide.

Notre étude se concentre sur la quantité et la répartition des espèces actives du plasma sur une surface. Une expérience modèle est mise en place : un disque de graphite chauffé par induction a été soumis à un plasma Ar/O₂. Le profil de gravure du graphite nous indique la répartition de l'oxygène « actif » sur la surface.

Suite aux trois études précédentes, une optimisation préliminaire est effectuée en tenant compte de tous les paramètres du procédé de purification. Nous essayons d'évaluer l'effet de la température sur le traitement, ainsi que l'effet de la position de l'injecteur dans la torche plasma. Ces différentes études ont mené aux conditions opératoires pour la purification de silicium avec lequel un lingot de silicium multicristallin de 8 kg a été cristallisé.

V-1. Traitement du silicium par plasma

V-1-1. Rappels sur les plasmas

Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière, après les états solide, liquide et gazeux. Un plasma est un milieu gazeux partiellement ou entièrement ionisé ; ce milieu est globalement électriquement neutre. Ainsi un plasma possède les propriétés physiques des gaz et des propriétés électromagnétiques propres dues à la présence de particules chargées en mouvement. La forte concentration d'électrons libres, d'ions et d'espèces excitées ainsi qu'une température et une enthalpie élevées font du plasma un milieu très réactif.

V-1-1-1. Généralités

Les plasmas dits thermiques s'établissent à la pression atmosphérique d'où un libre parcours moyen des particules réduit et un grand nombre de collisions. Une thermalisation du milieu a lieu avec des températures élevées, de l'ordre de 10^4 K, et l'hypothèse de l'ETL, l'équilibre thermodynamique local, est émise.

Il existe aussi des plasmas hors-équilibre dits plasmas « froids » pour lesquels il existe une forte déviation entre la température électronique et la température des atomes et des ions.

Un plasma se caractérise par un degré d'ionisation, une fréquence et des effets collectifs.

V-1-1-2. Plasma inductif

Parmi les plasmas thermiques on distingue, en fonction du mode de couplage, les plasmas résistifs, capacitifs et inductifs. Notre étude porte sur ce dernier car il ne possède pas d'électrodes, et n'est donc pas sujet à contamination, et la température est élevée.

Les principaux domaines d'applications des plasmas inductifs à pression atmosphérique sont, historiquement, la synthèse de silice (pour la fibre optique) et l'analyse spectrochimique. D'autres applications émergent d'un point de vue industriel : le traitement et la synthèse de poudres, le traitement de matériaux et le dépôt par jet plasma.

V-1-1-3. Propriétés des plasmas thermiques

V-1-1-3-1. Propriétés thermodynamiques

Le plasma est un milieu beaucoup plus enthalpique qu'une flamme dont l'enthalpie est conditionnée par la nature des réactifs et la température de combustion. Une des particularités des plasmas réside dans la non-linéarité des propriétés thermodynamiques en fonction de la température. Ces discontinuités sont liées aux phénomènes de dissociation et d'ionisation des gaz (correspondant aux maxima des courbes de la Figure V-1) dans les plages de températures considérées.

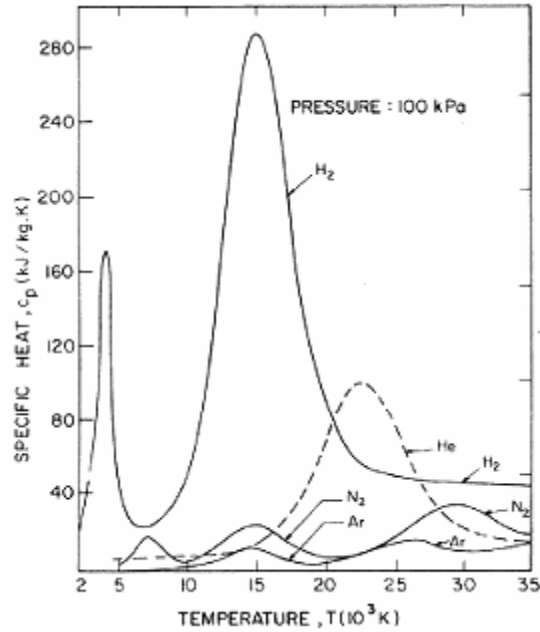


Figure V-1 Evolution de la chaleur spécifique de différents gaz plasmagènes (hydrogène, hélium, argon et azote) en fonction de la température [97]

V-1-1-3-2. Conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps sous un gradient de température.

Le maximum de conductivité thermique pour un plasma d'argon est atteint pour une température électronique de 15000 K (Figure V-2) qui correspond à la première ionisation de l'argon. En effet ce maximum coïncide avec celui de la chaleur spécifique (Figure V-1).

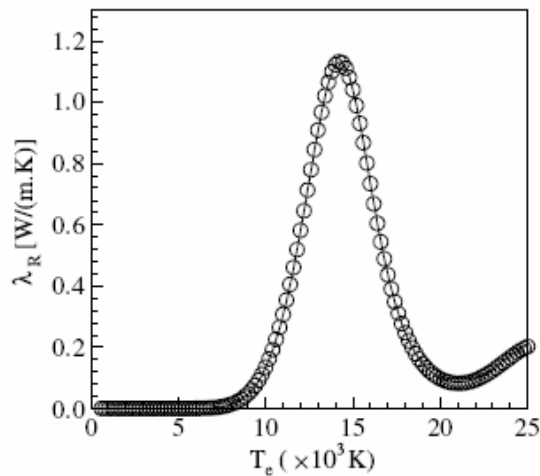


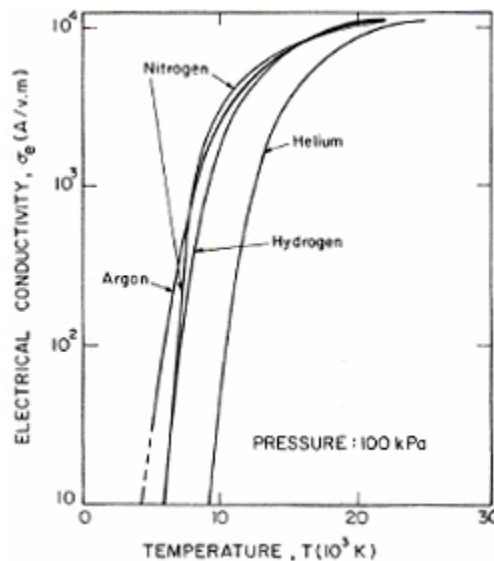
Figure V-2 Conductivité thermique d'un plasma d'argon à pression atmosphérique en fonction de la température [98]

L'ajout d'hydrogène améliore la conductivité thermique du plasma, mais si une quantité trop élevée d'hydrogène conduit à l'effet inverse du fait de la chute de température provoquée par cet ajout.

V-1-1-3-3. Conductivité électrique

La présence de libres porteurs de charges (ions, électrons) confère au plasma une forte conductivité électrique. Celle-ci augmente avec la température traduisant ainsi les phénomènes de 1^{ère}, 2^{ième}, 3^{ième}... ionisation des atomes et ions à l'état gazeux.

En dessous de 6000 K, le plasma n'est pas considéré comme un conducteur (Figure V-3).



V-1-1-3-4. Viscosité

La viscosité des plasmas est environ 10 fois supérieure à celle des gaz qui les composent à température ambiante. La viscosité est de l'ordre de 10^{-4} à $4 \cdot 10^{-4}$ N.s.m⁻² (ou Pa.s) autour de 10000 K (Figure V-4), elle dépend de la quantité d'espèces chargées. Quand la concentration des espèces chargées augmente la viscosité diminue ce qui entraîne une baisse des transferts de quantité de mouvement. Les propriétés du plasma sont donc proches de celles d'un liquide.

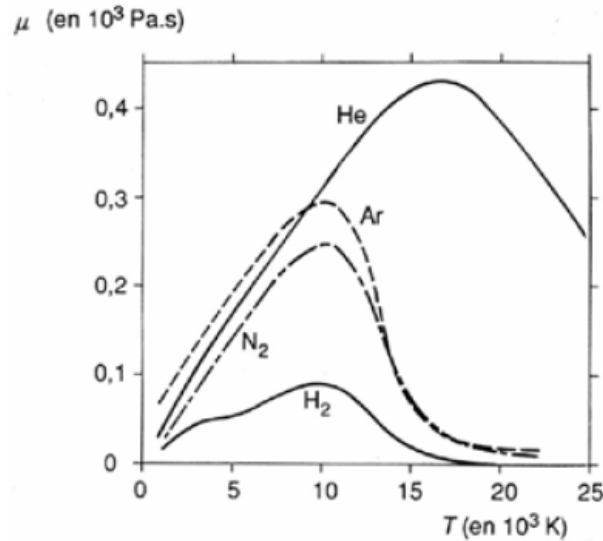


Figure V-4 Evolution de la viscosité de différents plasmas en fonction de la température [99]

V-1-2. Description du pilote de laboratoire

Le pilote de laboratoire sur lequel ont été réalisés tous nos essais de purification, a été conçu et monté au laboratoire EPM au cours des années 1997-1998. A l'origine ce pilote de laboratoire a été construit pour le projet européen ARTIST 1997-2000 (Advanced Refinement Techniques for the Securing of Silicon Feedstock). Ce projet européen s'inscrivait dans le cadre du développement des énergies renouvelables.

Ce pilote produit une quantité suffisante de silicium purifié pour la réalisation de cellules photovoltaïques et grâce à l'analyse chimique en ligne des gaz de sortie par ICP OES, il procure des résultats scientifiques difficilement accessibles par d'autres techniques d'analyses. Le projet ARTIST a donc été un succès et poursuivi via des contrats de recherches industriels.

Au début de cette thèse, le pilote était opérationnel, mais nos différentes recherches nous ont amenés à effectuer de nombreuses améliorations techniques sur l'installation.



Figure V-5 Photographie de l'installation expérimentale

Le pilote comprend une torche plasma, une enceinte en acier refroidi à l'eau (Figure V-6).

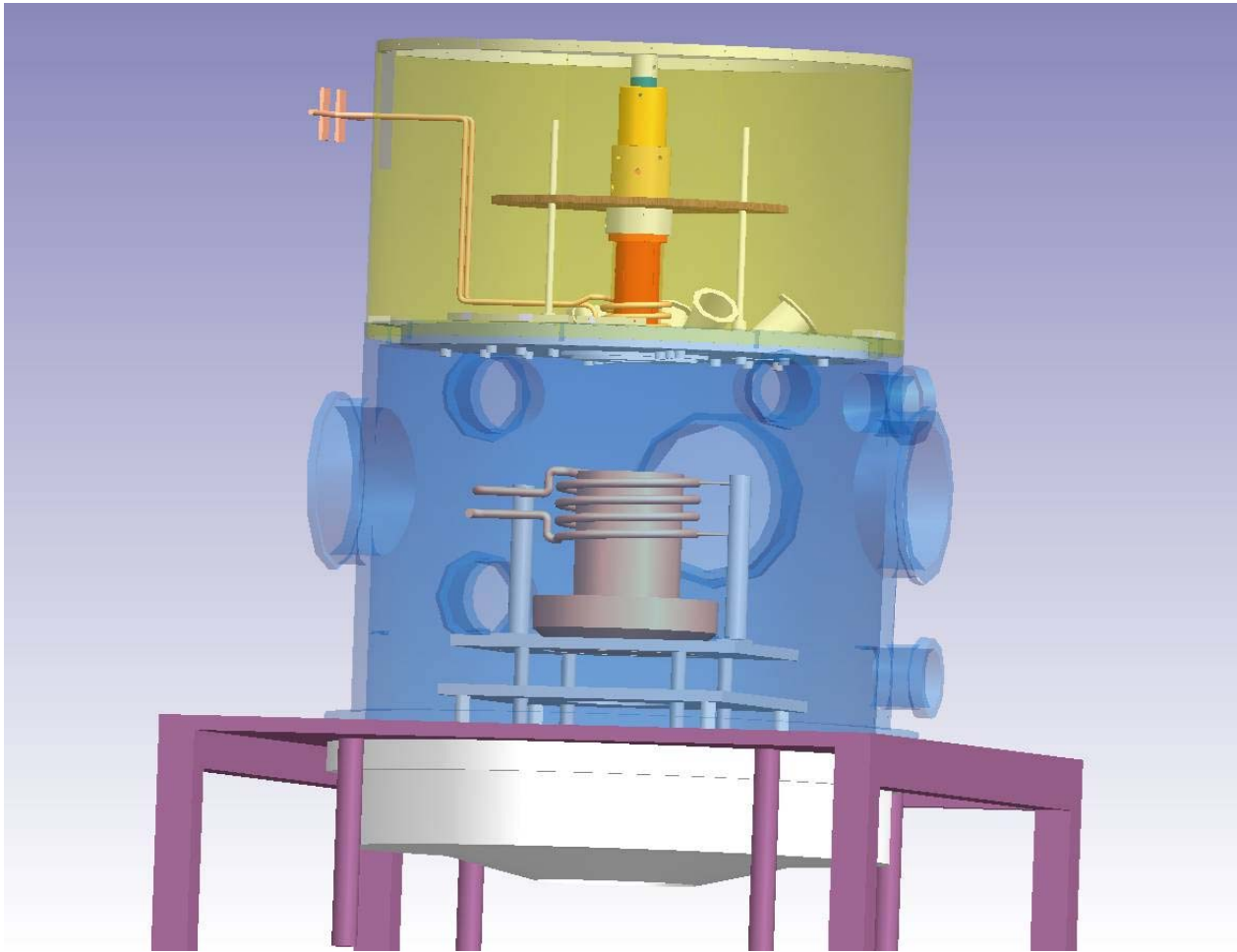


Figure V-6 Montage expérimental général du pilote de purification de silicium

V-1-2-1. Principe de la purification par plasma du silicium brassé par des forces électromagnétiques

La volatilisation des impuretés par un traitement plasma avec des gaz réactifs ($O_2 + H_2$) nécessite plusieurs conditions :

- Les impuretés présentes dans le bain de silicium liquide doivent diffuser au voisinage de la surface libre du silicium liquide pour réagir avec les espèces réactives provenant du plasma (O^{\cdot} , H^{\cdot} et OH^{\cdot}). Le brassage électromagnétique permet un renouvellement du silicium à la surface, il favorise ainsi le transfert de masse des impuretés du bain vers la surface.
- D'un point de vue thermodynamique, les impuretés doivent former des espèces volatiles plus stables avec les espèces réactives que le monoxyde de silicium (principal composé volatil du silicium).

Dans l'optique d'un transfert à une échelle industrielle, l'objectif est d'améliorer la cinétique de volatilisation des impuretés. Le principal facteur limitant du procédé est le débit d'oxygène : au-delà d'une certaine pression partielle d'oxygène, se forme à la surface une couche solide de silice

qui bloque la volatilisation des impuretés. Il existe de nombreux paramètres à optimiser pour améliorer la cinétique de volatilisation des impuretés, entre autres le mode d'injection des gaz réactifs : la réaction de volatilisation est une réaction de surface, les espèces réactives provenant du plasma doivent couvrir la plus grande surface possible.

Le procédé comporte de nombreux paramètres liés au plasma (puissance, débit des gaz réactifs, position de l'injecteur, distance torche-silicium) et au silicium (vitesse de brassage, température).

V-1-2-2. Le creuset froid

Celui-ci est constitué de secteurs métalliques généralement en cuivre (refroidi par eau) séparés les uns des autres par des fentes afin de ne pas écranter le champ de l'inducteur. Chaque secteur, plongé dans ce champ, est parcouru par des courants induits qui se développent sur sa périphérie. La charge placée dans le creuset est principalement sensible au courant induit parcourant la face interne du secteur. Le champ électromagnétique correspondant agit directement sur la charge conductrice et provoque son échauffement et sa fusion.

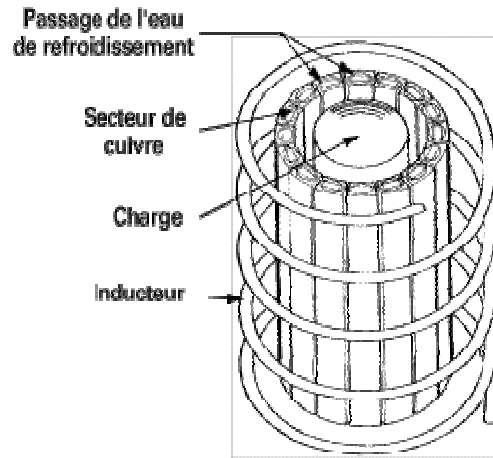


Figure V-7 Creuset froid sectorisé + inducteur [100]

La distribution des courants dans la charge est contrôlée par l'épaisseur de peau :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\omega\sigma}}$$

Avec $\omega = 2\pi.f$ en Hz

$\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$

σ = conductivité en S

Les courants induits qui se développent à l'intérieur du matériau sont à l'origine du chauffage par effet Joule.

Soit R le rayon de la charge :

- Si $\delta > R$, les densités de courant n'ont pas d'effet sur le matériau, la charge est transparente au champ magnétique. C'est le cas quand le matériau est faiblement conducteur ou quand la fréquence est inadaptée.
- Si $\delta < R$, la puissance Joule est concentrée en périphérie de la charge. Elle est à l'origine du chauffage et de la fusion de la charge. Par ailleurs les courants induits créent des pressions électromagnétiques à la surface de la charge et le brassage de la charge liquide.

L'avantage d'un tel dispositif réside dans l'absence de contact entre le matériau fondu et le creuset, ce qui garantit la pureté du produit préparé. Le fond du creuset est une sole en silice, la seule contamination possible dans le cadre de notre procédé est l'oxygène. L'inconvénient du creuset froid est la consommation d'énergie élevée du fait des pertes par effet Joule dans les parois du creuset et des pertes thermiques. La conductivité électrique de certaines charges impose de travailler à des fréquences élevées.

Les creusets froids utilisés pour nos traitements du silicium font 120 et 200 mm de diamètre intérieur et de hauteur (soit des capacités respectivement de 3 kg et 11 kg pour du silicium).

La puissance d'induction varie de 16 à 100 kW suivant la quantité de silicium et la température du silicium désirée.

V-1-2-3. Le creuset froid garni silice

Pour limiter les pertes thermiques et permettre une surchauffe plus importante du silicium fondu, on peut utiliser un garnissage en silice à l'intérieur du creuset froid. Il peut s'agir d'un creuset de silice ou d'un garnissage constitué de barreaux de silice. Ce dispositif a fait l'objet d'un brevet CNRS-FerroPem [101]. Il présente de nombreux avantages (possibilité de surchauffer le silicium, facilite la fusion du silicium, coût réduit...). Tous les essais réalisés au laboratoire dans le cadre de la présente étude s'effectuent désormais avec un creuset garni silice.

V-1-2-4. La torche plasma

La torche à plasma utilisée au laboratoire reprend le principe du creuset froid. Elle est constituée de 8 doigts de cuivre refroidis à l'eau (diamètre intérieur 40 ou 48 mm), à l'intérieur desquels sont introduits deux tubes concentriques l'un en silice pour des raisons de tenue thermique et éviter toute pollution et l'autre en cuivre refroidi : l'injecteur (Figure V-8).

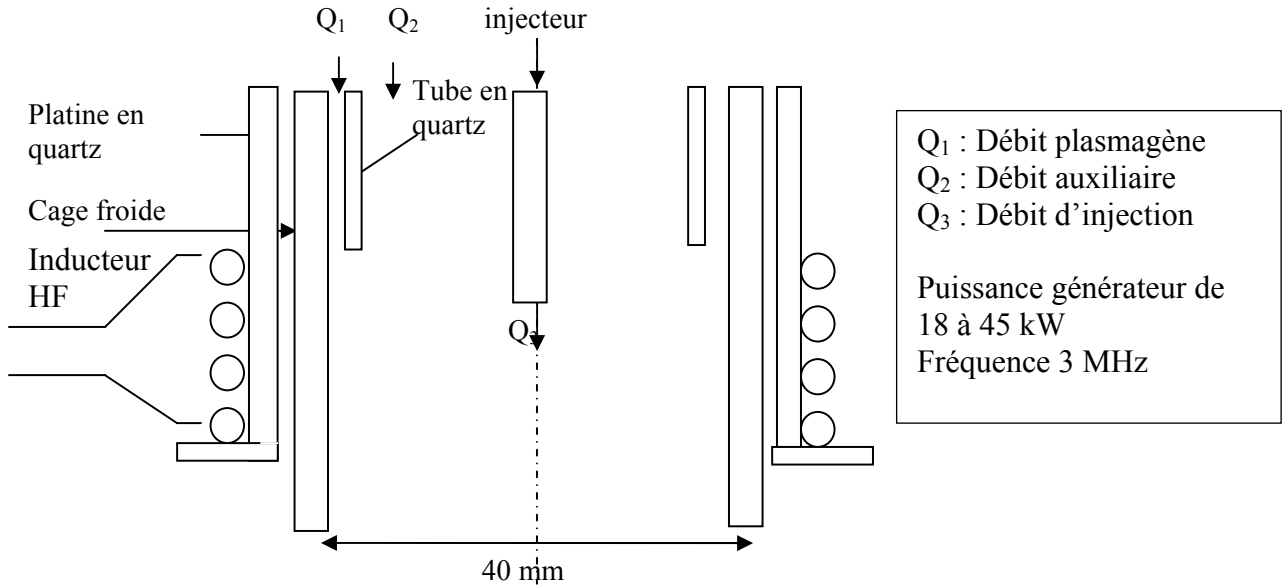


Figure V-8 Schéma d'une torche plasma

- L'injecteur refroidi par circulation d'eau permet d'introduire les gaz réactifs, ainsi que les poudres de silicium nécessaires au rechargement (Figure V-9).
- Le tube de silice permet de stabiliser le plasma, en injectant le débit principal d'argon (plasmagène) en périphérie.

L'injection des gaz réactifs comme l'hydrogène et l'oxygène présente des risques particuliers ; pour éviter toute explosion leur injection s'effectue dans deux flux différents.

Le flux auxiliaire, à faible débit, permet la protection du tube de silice intermédiaire en « décollant » légèrement le plasma.

Dans les conditions standards de traitement, le débit du gaz plasmagène est d'environ 90 l/min, celui du gaz auxiliaire 3.4 l/min.

Le débit d'oxygène est d'environ 1 l/min et celui d'hydrogène 4 l/min.

La puissance à l'entrée du générateur plasma varie de 30 à 40 kW.

La distance entre l'extrémité de la torche et le silicium liquide est d'environ 4 cm. Nous ne pouvons pas réduire cette distance car, en solidifiant le silicium dans le creuset de purification, il est nécessaire de garder une marge pour l'élévation de niveau liée à l'augmentation de volume du silicium lors du passage de l'état liquide à l'état solide (qui entraîne un gain en volume de 10% environ).

V-1-2-5. Le distributeur de poudres

Le creuset est initialement chargé par des blocs et de la poudre de silicium. La densité relative de ce mélange varie entre 0.5 et 0.7. Pendant la fusion, il est donc nécessaire d'alimenter le creuset en silicium, pour compenser la perte de volume due à la fusion et maintenir à peu près constante la distance torche-surface du silicium liquide.

Le distributeur de poudre a une capacité de 7 kg. Le débit de la poudre varie de 0 à 12 kg/h en fonction de la tension électrique appliquée au vibreur. Les poudres sont injectées dans la ligne de gaz de l'injecteur de la torche plasma, leur taille doit être inférieure à 1.6 mm. Il est souhaitable d'avoir une distribution des poudres comprises entre 1 et 1.5 mm de forme aussi régulière que possible. En effet les aiguilles conduisent au bouchage de la ligne. Par ailleurs, les poudres très petites (les « fines ») contiennent non seulement une teneur élevée en impuretés mais sont aussi volatilisées par le plasma.

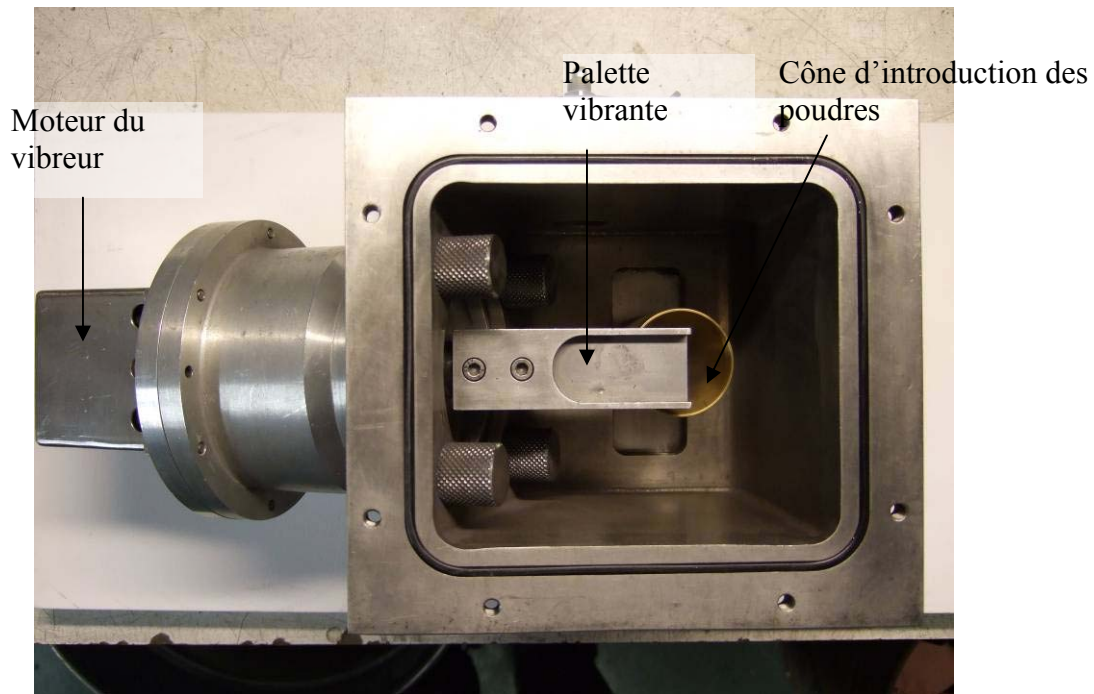


Figure V-9 Vue de dessus de la partie inférieure du distributeur de poudre

V-1-2-6. Analyse des gaz de sortie par ICP-OES

L'analyse élémentaire en ligne de la composition chimique des gaz de sortie permet le contrôle et l'optimisation en ligne du procédé (la description de cette technique d'analyse est donnée en annexe B-1). Durant le traitement plasma, les signaux du bore et du silicium sont généralement suivis ; pour certains essais spécifiques nous sommes amenés à suivre d'autres éléments (Al, Ca, C, P ...). Pour exploiter les analyses chimiques des gaz de sortie, l'évolution du rapport des signaux de bore et de silicium est tracée en fonction du temps. En effet l'intensité des signaux n'est pas forcément stable au cours du temps pour nos conditions de traitements et d'analyses. Pour de fortes quantités d'oxygène, il y a formation de dépôt de silice dans la ligne de prélèvement des gaz, ce qui conduit à une perte sensible sur les signaux du bore et du silicium. Les résultats fournis par l'analyse des gaz de sortie sont donc entachés d'une forte incertitude lorsque la durée du traitement est importante (supérieure à une heure). En revanche, la sensibilité de cette technique d'analyse nous permet de détecter l'effet de la variation d'un paramètre (débit de gaz, puissance...). Cet outil peut nous permettre de réaliser plusieurs études paramétriques au cours d'un même traitement de silicium.

V-1-2-7. Suivi de la fréquence d'induction MF

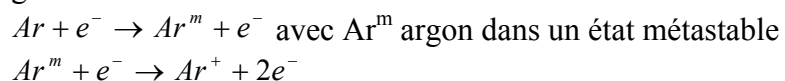
La fréquence d'induction varie de 6 kHz à 11 kHz suivant le creuset, l'inducteur et les capacités d'accord, ainsi que de la quantité de silicium fondu. Pour une configuration fixe, la fréquence varie avec la quantité de silicium fondu : elle augmente d'environ 15 % entre le début et la fin de la fusion. Un capteur, constitué d'une bobine placée sur l'inducteur MF, est relié à un fréquencesmètre. Cette mesure nous permet de déterminer la puissance nécessaire à appliquer pour se situer en limite de solidification. Grâce au brassage la température est homogène dans le bain ; on obtient pour nos traitements une température reproductible proche de 1410 °C. Après traitement, durant la solidification dirigée, la puissance appliquée est contrôlée grâce à la fréquence. Pour obtenir une vitesse de solidification constante, la fréquence doit évoluer de façon quasi linéaire.

V-1-3. Protocole expérimental

L'allumage du plasma peut s'effectuer de deux manières différentes sous pression réduite ou à pression atmosphérique.

Allumage du plasma sous vide :

Un vide de l'ordre de 4 mbar ou moins est nécessaire pour l'allumage du plasma. On applique une forte tension à l'inducteur HF (jusqu'à 6 kV). Le champ électromagnétique ainsi produit accélère les électrons, ceux-ci transmettent leur énergie aux atomes d'argon, on a une excitation ainsi qu'une ionisation de l'argon :



Nous sommes en présence d'espèces excitées, d'ions, d'électrons et d'atomes c'est-à-dire d'un plasma. L'amorçage du plasma a lieu sous vide pour augmenter le libre parcours moyen des électrons et transférer ainsi plus d'énergie aux atomes d'argon.

Une fois le plasma amorcé, le débit d'argon plasmagène est fixé aux environs de 5 m³/h afin de protéger le tube intermédiaire en quartz. Ensuite l'argon est introduit dans l'injecteur et dans l'auxiliaire.

Allumage du plasma à pression atmosphérique :

Notre système d'allumage à pression atmosphérique est une adaptation de celui du plasma d'analyse ICP-OES. Une carte électronique et une bobine (de voiture) permettent la production d'une étincelle entre l'injecteur et la cage froide.

Pour allumer le plasma, l'enceinte est remplie d'argon, le générateur plasma est commandé en puissance, le débit plasmagène d'argon est légèrement inférieur à 1 m³/h ainsi qu'un débit d'argon auxiliaire de l'ordre de 4 l/min. Il suffit ensuite d'augmenter la puissance (jusqu'à atteindre une tension de 8.5 kV) et de produire l'étincelle.

Une fois le plasma amorcé, le débit d'argon plasmagène est immédiatement fixé à 5 m³/h.

Démarrage d'un traitement de silicium

Le silicium solide est un semiconducteur, sa résistivité est élevée (supérieure à 0.01 Ω.cm à température ambiante). Avec notre générateur MF d'une fréquence d'induction de 7 ou 10 kHz, l'épaisseur de peau dans ce silicium est de l'ordre de 150 mm ; le matériau ne chauffe pas.

Dans nos conditions, la fusion du silicium est donc amorcée par le plasma qui fond localement une partie de la charge. Comme l'épaisseur de peau dans le liquide est de l'ordre de 5 mm, quand la quantité de silicium fondu est suffisante, le silicium liquide « couple » et la fusion de ce dernier se propage. Dès le début de la fusion, le creuset est rechargé à l'aide du distributeur de poudre pour maintenir le silicium liquide au voisinage du plasma et pouvoir continuer à bénéficier du transfert de chaleur du plasma. Si la masse liquéfiée descend dans le creuset, elle risque de se solidifier au contact du silicium solide.

Arrêt d'un traitement de silicium

Le pilote de laboratoire n'est pas équipé pour verser le silicium liquide purifié. Le silicium est solidifié dans le creuset froid qui a servi au traitement. Pour contrôler la solidification du silicium, la fréquence d'induction du générateur MF est suivie et le plasma reste allumé. L'application d'une source de chaleur à la surface du silicium permet à la solidification de s'effectuer du bas (voire des bords) du creuset, vers le centre et le haut. L'encapsulation de silicium liquide au milieu du creuset est ainsi évitée ; le creuset froid est protégé d'une déformation plastique.

V-1-4. Les impuretés éliminées par un traitement plasma $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{H}_2$

L'analyse chimique des gaz de sortie révèle que les impuretés éliminées sont principalement le bore et le carbone, mais d'après l'analyse des gaz en ligne, l'aluminium et le calcium s'évaporent aussi (Tableau V-1). Le traitement plasma n'a pas d'effet sensible sur la volatilisation du phosphore et des impuretés métalliques. Concernant l'oxygène, le fait d'en introduire dans le gaz plasma ne facilite pas son élimination ; mais pour un plasma d'argon pur, il s'évapore lentement sous forme de SiO .

impureté	Avant traitement plasma	Après traitement plasma
Al	12	5 (ségrégation)
B	7	1.5
Ca	70	9
C	100	20
O	200	20
P	10	4 (ségrégation)

Tableau V-1 Concentration des principales impuretés après un traitement plasma de 4h sur 10kg
Le phosphore n'est pas éliminé par le traitement plasma, mais il se concentre en sommet de lingot après la solidification directionnelle pratiquée à la fin du traitement plasma.

V-1-5. Bilan thermique sur le pilote plasma

Les pertes thermiques dans les différents circuits de refroidissement (générateur HF, torche, injecteur, inducteur) ont été évaluées. Ces mesures sont réalisées à l'aide de thermocouples type J (avec une masse non isolée) reliés à une centrale d'acquisition FLUKE. Dans un premier temps, les différents blindages des thermocouples ont été reliés à la masse de la centrale d'acquisition, pour éliminer le bruit dû au générateur HF. Ces mesures de puissances dissipées sont effectuées sans silicium liquide, car le rayonnement de ce dernier peut affecter sensiblement les mesures de températures. L'intérêt de ces bilans thermiques est de valider des modèles numériques sous Fluent existant au laboratoire, et d'estimer ainsi la puissance réelle à la sortie de la torche à plasma.

Mesure des températures d'eau

Les températures d'eau sont mesurées en continu avec une cadence d'une acquisition par seconde (Figure V-10). Pour une puissance plasma donnée et des débits d'argon fixés les températures d'eau se stabilisent rapidement. La température d'eau du générateur plasma s'élève progressivement ; cette hausse est attribuée à l'inertie thermique d'un tel dispositif. Une fois le plasma éteint les températures mettent peu de temps pour retrouver leur niveau initial.

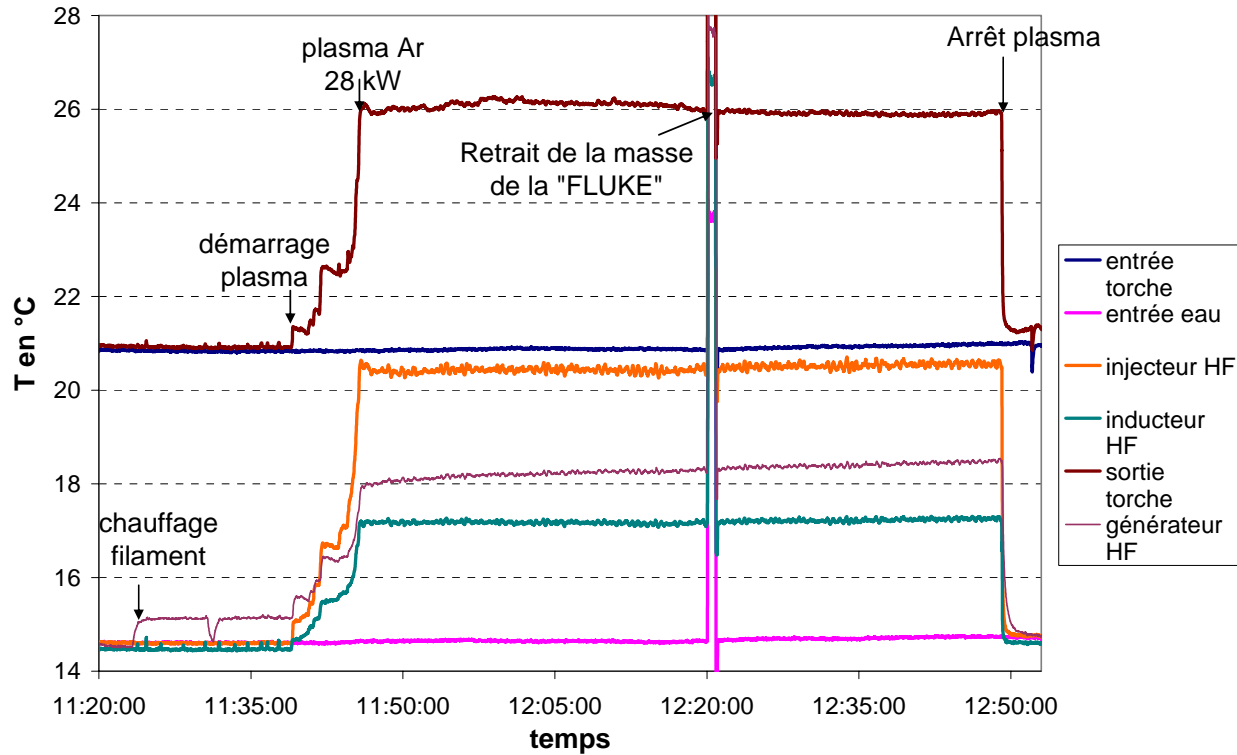


Figure V-10 Mesure des températures d'eau pour un plasma à 28 kW avec 0.63 l/min de O₂

Les mesures de températures nous permettent d'évaluer la puissance dissipée dans les différents éléments du circuit. Les incertitudes de mesures sont relativement faibles, excepté pour la puissance dissipée dans le générateur plasma, car même au bout d'une heure de traitement nous n'avons pas atteint l'équilibre thermique.

Dans un premier temps, nous avons calculé la puissance fournie par l'inducteur. Cette puissance est égale à la puissance réelle fournie par le générateur HF diminuée des pertes thermiques dans l'inducteur :

$$P = P_0 - Q \cdot C_p \Delta T$$

Avec Q le débit massique d'eau en (kg.s⁻¹)

C_p la capacité calorifique de l'eau (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)

P_0 puissance du générateur calculée à partir de l'intensité et la tension lues.

Les débits de gaz sont les suivants :

- Ar plasmagène 90 l/min
- Ar auxiliaire 3.4 l/min
- Ar injecteur 2.7 l/min
- O₂ injecteur 0.63 l/min

Les débits d'eau ont été mesurés dans les différents circuits de refroidissement. A l'aide de la variation de température d'eau entre entrée et sortie, la puissance dissipée dans chaque circuit de refroidissement est estimée (Tableau V-2).

	Géné HF	Torche	Injecteur	Inducteur
P dissipée en W	11080	7700	3350	2770
% de la P	39.6	27.5	12	10

Tableau V-2 : Puissances dissipées sous un plasma d'Ar avec 0.63 l/min d'O₂ (P=28 kW)

D'après ces mesures, environ 50% de la puissance injectée est disponible aux bornes de l'inducteur. Mais la forme sous laquelle cette puissance est dissipée dans la torche et l'injecteur est difficile à évaluer. En effet l'échauffement de la torche est à la fois direct, par effet Joule, et indirect, par le plasma : par convection et rayonnement. La situation de l'injecteur est similaire.

Mais environ 10% de la puissance injectée dans le générateur plasma se retrouve à la sortie de la torche, cette valeur est en accord avec des valeurs déjà observées par d'autres auteurs (Humbert [102], Soric [42]) bien que les torches et l'injection des gaz soient différentes.

Les bilans énergétiques plus approfondis d'Humbert ont démontré que l'utilisation d'un gaz périphérique réduisait considérablement les pertes énergétiques au niveau des parois de la torche. Vu les faibles gains en puissance apportés par les différentes géométries d'injection des gaz, les géométries d'injection ne seront pas optimisées par rapport à ce paramètre. Notre optimisation portera davantage sur la répartition des espèces réactives à la surface du silicium, car ce paramètre nous semble plus critique pour la purification du silicium.

Toutes les puissances plasma indiquées dans cette étude, sont les puissances à l'entrée du générateur plasma. A l'exception des calculs numériques où la puissance plasma correspond à la puissance à la sortie de l'inducteur HF.

V-2. Brassage électromagnétique du silicium

Le point clé du procédé réside dans le brassage qui permet le renouvellement de l'interface. L'induction est un moyen efficace pour brasser et chauffer le silicium :

- elle favorise le transfert des impuretés du bain vers la surface.
- elle contrôle et homogénéise la température du silicium liquide dans le bain.

Le principal objectif de cette étude a été d'aider à la conception du four du pilote PHOTOSIL où s'effectue le traitement par plasma. Elle fixe à l'aide d'un modèle numérique l'influence des principaux paramètres du brassage (fréquence, puissance, nature du creuset...).

L'objectif est de définir des conditions opératoires pour lesquelles le brassage électromagnétique est suffisant pour garantir un temps de transfert des impuretés vers la surface suffisamment court et une température adéquate à la surface du silicium pour le traitement.

L'étude du brassage électromagnétique du silicium couple un modèle numérique à des résultats expérimentaux sur le procédé. Le modèle numérique permet d'évaluer les vitesses de brassage du silicium et calcule un coefficient de transfert des impuretés à la surface. Ce modèle ne tient pas compte de la thermique, la puissance appliquée au silicium est estimée grossièrement.

V-2-1. Etude numérique

Tout les calculs ont été effectués avec le code commercial FLUENT[®] spécialisé dans la résolution de problèmes de mécanique des fluides et de thermique. Les effets liés à l'électromagnétisme sont introduits dans le modèle via le module d'induction développé par Y. Delannoy. Le modèle numérique du brassage a été développé puis validé par des expériences académiques par C. Alemany *et al.* [103].

V-2-1-1. Validation expérimentale du modèle numérique

Ce modèle numérique de transfert de masse a été validé pour des basses fréquences. L'expérience (Figure V-11) consistait à brasser un mélange de mercure et d'indium à l'aide d'un champ électromagnétique dont la fréquence variait entre 10 et 40 Hz [103].

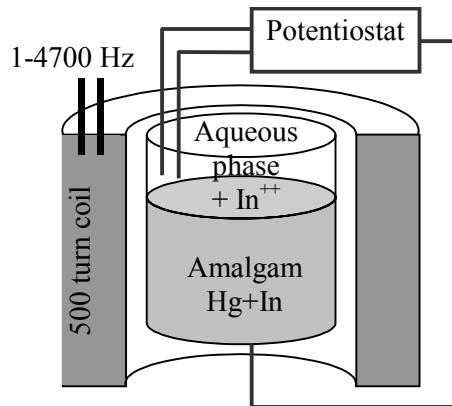


Figure V-11 étude du transfert de masse d'un mélange de mercure et d'indium [103]

L'indium dissout dans le mercure sert de soluté et permet d'étudier les transferts de masse entre la surface du bain et la solution aqueuse qui surmonte le bain de mercure. La même installation a permis d'étudier les vitesses de brassage par vélocimétrie à ultrasons.

Le transfert de masse d'indium depuis le mercure vers la surface est obtenu en utilisant un électrolyte qui polarise la surface et extrait les ions indium. Le courant électrique mesuré est directement proportionnel au transfert de matière. D'autre part, la polarisation de la surface est suffisamment élevée pour saturer le courant, la réaction à la surface libre n'est donc limitée que par la diffusion de l'indium dans le mercure. Chaque atome d'indium arrivant à la surface est instantanément dissout en In⁺⁺⁺ dans la phase aqueuse, à la surface la concentration d'indium dans le mercure est nulle.

Le modèle calcule correctement l'écoulement du fluide [104,105], mais surestime le transfert de masse d'un facteur 2 ou 3 (Figure V-12) dans les conditions de validation (basse fréquence, faible nombre de Reynolds). Cette différence pourrait être due à la non prise en compte de l'anisotropie de la turbulence induite par le champ magnétique.

Dans nos conditions expérimentales, compte tenu des vitesses typiques (de l'ordre du m/s) obtenues sur les creusets de purification [103], le nombre de Reynolds est de l'ordre de $5 \cdot 10^5$. Des résultats expérimentaux récents nous amènent à penser que la sous estimation du modèle est moindre pour ces forts Reynolds.

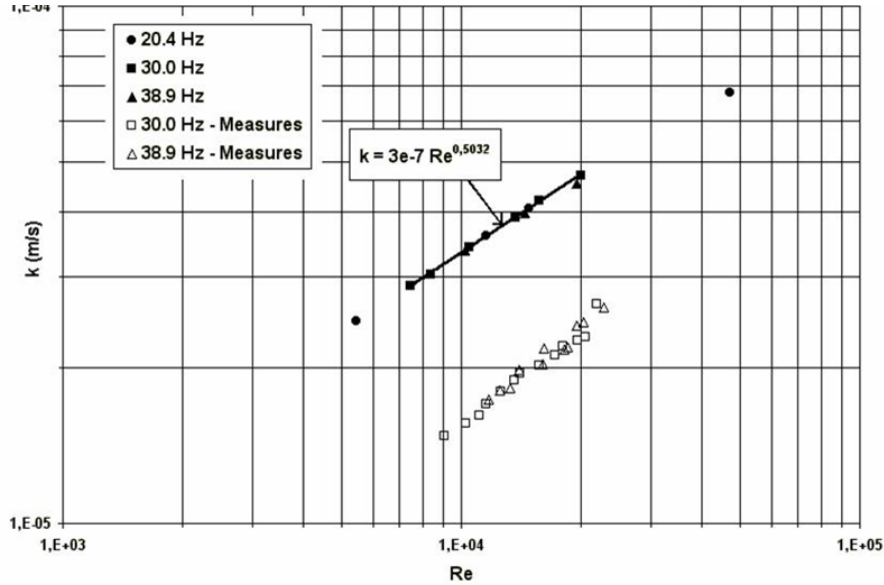


Figure V-12 Coefficient de transfert de masse en fonction du nombre de Reynolds [104] : Modèle (en noir) et mesures sur du mercure, pour différentes fréquences d'induction.

V-2-1-2. Description du modèle numérique

La charge de silicium est soumise à des phénomènes électromagnétiques, hydrodynamiques et thermiques. Tous ces phénomènes physiques sont couplés les uns aux autres. Le champ électromagnétique produit par l'inducteur agit sur la thermique grâce aux courants induits qui se développent dans la charge.

Le champ électromagnétique opère sur la mécanique via les forces de Laplace. Le terme rotationnel de la force est à l'origine du brassage, alors que le terme irrotationnel impose la forme de la surface libre.

Les principales équations résolues par le modèle sont :

- L'équation de l'induction qui régit la propagation du champ électromagnétique :

$$\Delta B + \mu_0 \sigma \cdot \text{rot} (U \times B) = \mu \sigma \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial t} \right)$$

μ_0 est la perméabilité magnétique

σ la conductivité électrique

U la vitesse du fluide

B le champ magnétique

- L'équation de continuité qui assure la conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U) = 0$$

- L'équation de la quantité de mouvement :

$$\left(\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} \right) + \nabla \cdot (\rho U \otimes U) = -\nabla p + \nabla(\tau) + \rho g + F_v$$

P est la pression statique

τ est le tenseur des contraintes

g est l'accélération due à la gravitation

F_v représente l'ensemble des forces volumiques qui sont appliquées au fluide

- L'équation de la chaleur :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p U \cdot \nabla T + \nabla(k_{th} \nabla T) = Q_{th}$$

ρ est la masse volumique

C_p est la capacité calorifique

T est la température

k_{th} est la conductivité thermique

Q_{th} est la source de chaleur

Dans ce modèle, le flux de polluant J en $\text{kg/m}^2/\text{s}$ est imposé (le régime est stationnaire avec un terme source) et la concentration à l'interface liquide – gaz est nulle (ce qui correspondrait à une réaction liquide/plasma instantanée). Le code calcule en stationnaire la concentration en polluant dans le volume :

$$Y_{Poll} = \frac{m_{poll} \text{ (kg)}}{m_{mélange} \text{ (kg)}}$$

Le coefficient de transfert du polluant qui définit la vitesse à laquelle les polluants atteignent la surface du liquide est:

$$k = \frac{J}{Y_{poll} \cdot \rho_{Si}}$$

Ce coefficient ne dépend que du brassage (et pas de J), car l'équation de transport de Y_{poll} est linéaire.

Pour un brassage donné (k fixé), la purification est donc un processus du premier ordre, de sorte qu'en régime instationnaire, $Y_{poll}(t) = Y_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Le temps de transfert τ s'obtient par

bilan de masse ($dm_{poll}/dt = J.S$) et vaut $\tau = \frac{V}{k.S}$ où V est le volume du bain et S la surface active (c.à.d. à concentration nulle), supposée égale à l'aire totale de la surface libre.

Pour une forme de creuset fixée et un coefficient de transfert donné, ce temps de transfert est donc proportionnel à la hauteur du creuset.

V-2-1-3. Le maillage

Dans nos calculs le maillage doit être adapté à notre système. Dans la zone de transfert de masse à la surface libre, celui-ci doit être très fin.

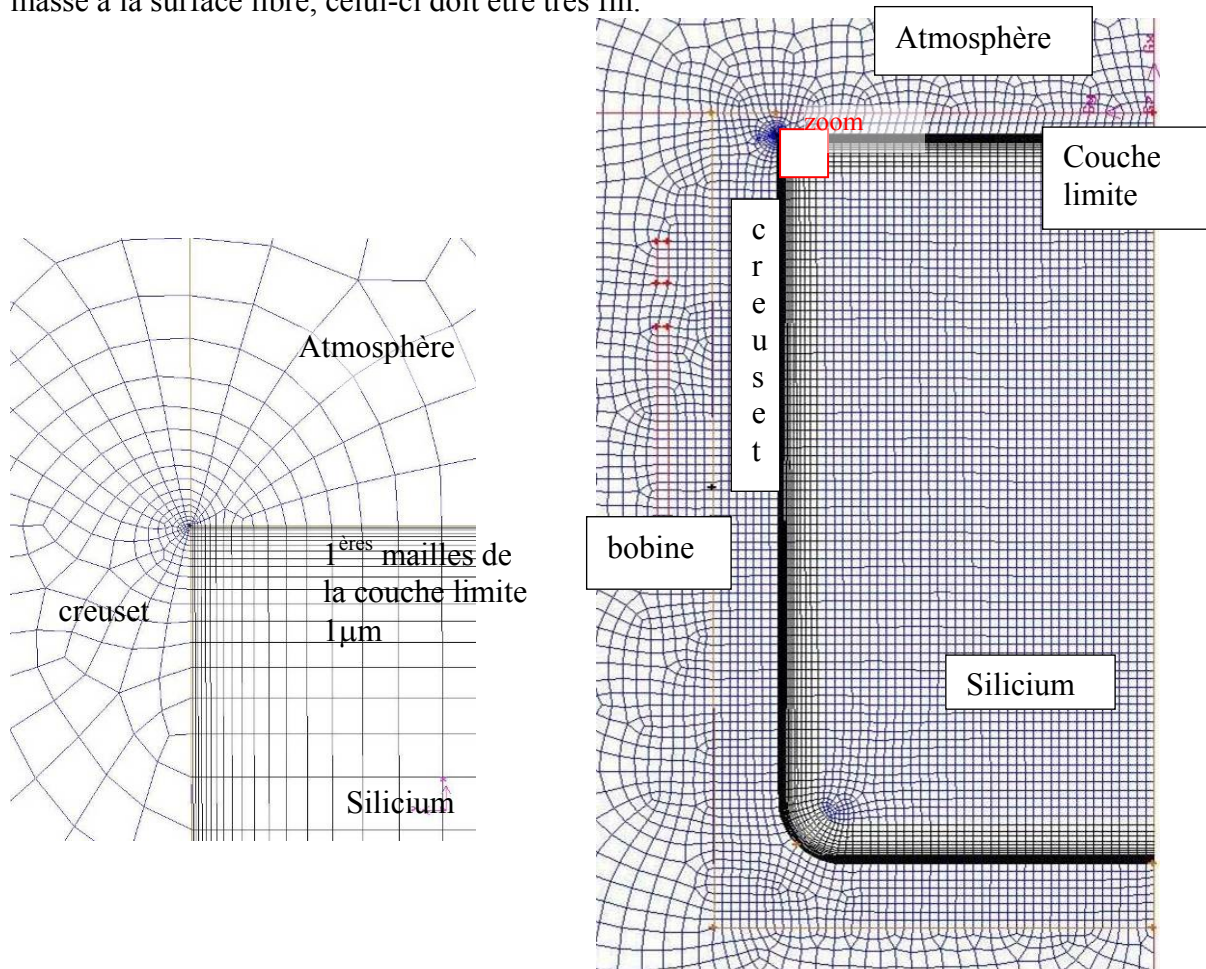


Figure V-13 maillage de la structure utilisé pour les simulations.

Dans la zone d'interface entre l'atmosphère et le fluide s'établit une couche limite de diffusion, cette zone visqueuse respecte la condition imposée au modèle numérique, soit une concentration nulle en polluant à la surface du liquide. Pour décrire correctement le transfert de masse, il faut que cette couche limite soit définie par une dizaine de points au moins (Figure V-14).

Pour nos calculs, le maillage comportera une première maille de 1 µm (Figure V-13). La diffusion des impuretés à la surface est décrite par un nombre suffisant de points.

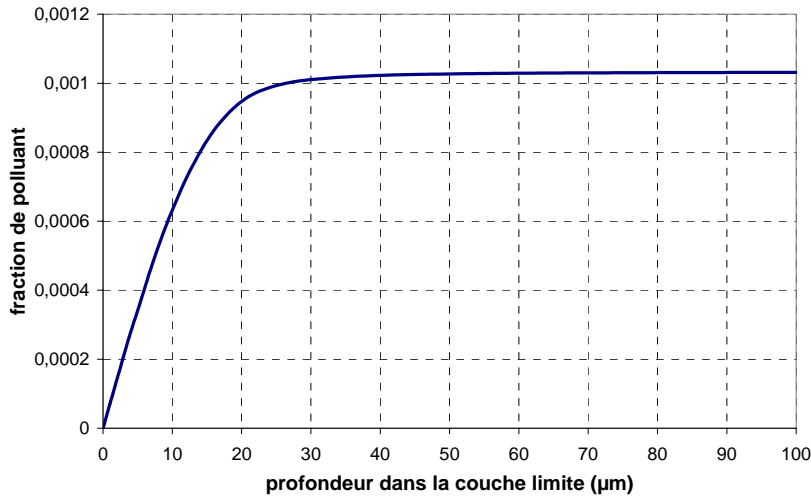


Figure V-14 Evolution de la fraction de polluant dans les 100 μm sous la surface du silicium liquide.

V-2-1-4. Paramètres du brassage

Le brassage est considéré comme optimal (pour des conditions de champ magnétique donné), lorsque l'épaisseur de peau magnétique δ vaut environ un quart du rayon interne du creuset R [105].

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu_0 \sigma}} \approx \frac{1}{4} R$$

Avec $\omega = 2\pi.f$ en Hz

$$\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$$

σ = conductivité en S

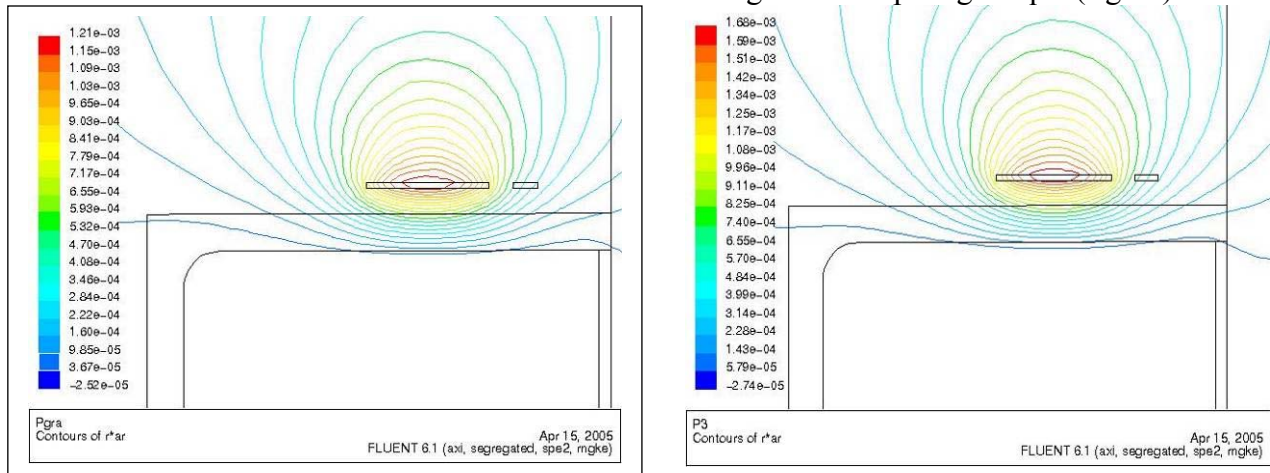
Dans le cas du pilote pré-industriel (diamètre 400 mm) la fréquence idéale serait de 57 Hz.

L'utilisation d'une telle fréquence aurait une incidence sur la stabilité mécanique des pièces du four. Pour utiliser le 50 Hz il faut prévoir de culasser certaines pièces mécaniques. Cette solution technique plus complexe n'a donc pas été retenue pour le pilote PHOTOSIL, la fréquence minimale du pilote est d'environ 300 Hz.

La vitesse du liquide étant directement proportionnelle au champ magnétique, celui-ci doit donc être intense dans la charge. Il est alors recommandé de travailler avec un creuset en matériau isolant électrique, de manière à limiter l'écrantage du champ magnétique par celui-ci.

V-2-1-4-1. Matériau du creuset

La nature du creuset a une influence sur l'écrantage du champ magnétique (figure)



Graphite

SiC

Figure V-15 Influence de la nature du creuset : représentation des lignes de champ magnétique.

L'utilisation d'un creuset SiC permet d'obtenir un champ plus intense à l'intérieur du creuset (Figure V-15). Le graphite fait « écran » au champ magnétique, la puissance transmise directement au silicium est de l'ordre de 10% de la puissance d'induction, contre 33% pour le SiC.

Un creuset de 350 mm de diamètre et de hauteur avec une puissance de 50 kW a été simulé avec différents types de matériaux (Figure V-16).

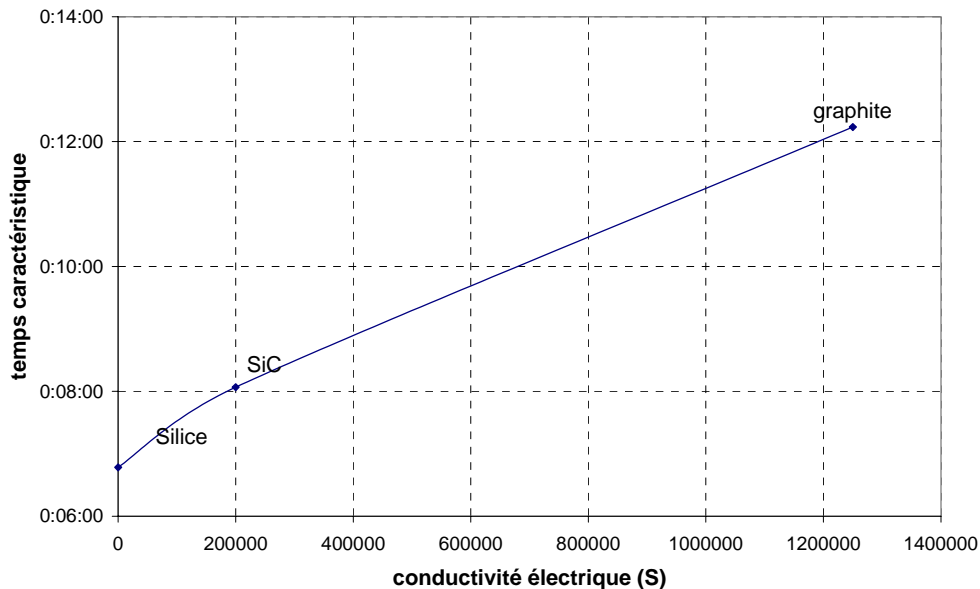


Figure V-16 Temps caractéristique du brassage en fonction de la conductivité électrique du creuset.

Comme prévu théoriquement l'utilisation d'un creuset isolant favorise le brassage électromagnétique. Dans le cas d'un creuset SiC, le temps caractéristique est de 17 min contre 24 min pour le graphite. L'utilisation d'un creuset silice présente un faible gain par rapport au SiC. Compte tenu de l'installation nécessaire pour ce type de creuset, il n'est pas envisagé. En effet aux fréquences utilisées pour l'induction il est impossible de chauffer le silicium solide jusqu'à la fusion en creuset silice. Il faut donc amorcer la fusion à l'aide d'un suscepteur pour ensuite chauffer le silicium liquide par induction et propager la fusion du silicium.

Dans un premier temps, le creuset SiC a été envisagé en raison de sa résistivité plus élevée que le graphite; mais le choix du creuset s'est finalement tourné vers le graphite en raison de la teneur en bore élevée dans le liant utilisé pour la fabrication de creuset en SiC.

Un autre moyen d'améliorer l'efficacité du brassage, consiste à réduire l'épaisseur du creuset notamment pour un matériau conducteur comme le graphite.

V-2-1-4-2. Fréquence d'induction

Cette étude est effectuée pour un creuset graphite cylindrique, de diamètre et hauteur 320 mm et d'épaisseur 30 mm.

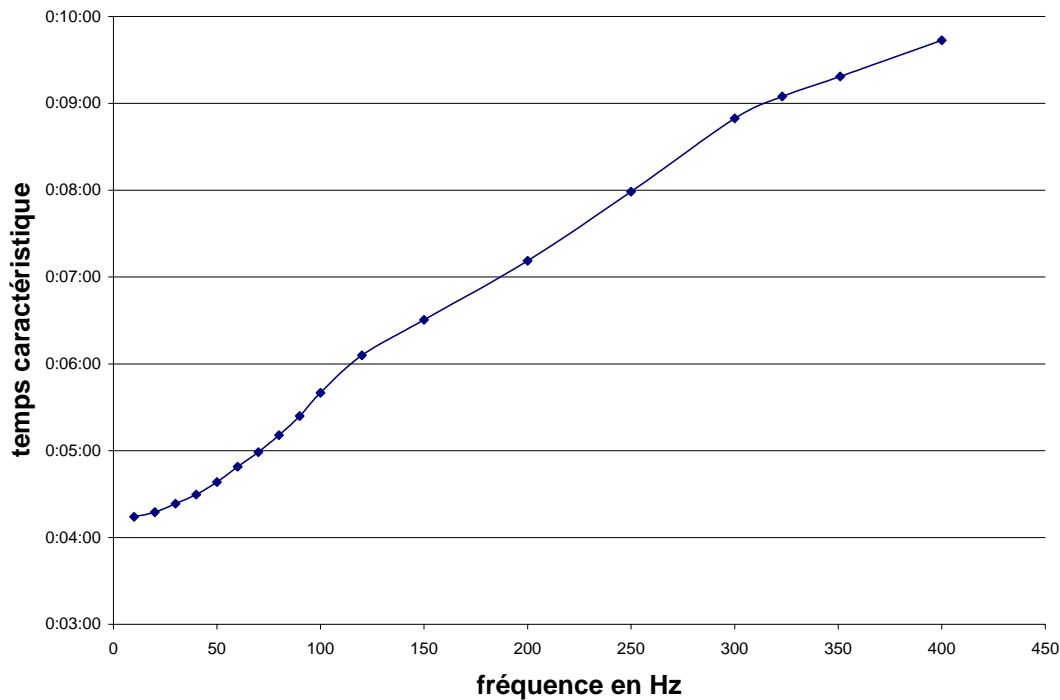


Figure V-17 Effet de la fréquence sur le temps caractéristique de brassage (puissance 30 kW)

La fréquence (Figure V-17) est un paramètre clé du brassage : en passant de 400 Hz à 10 Hz, la constante de temps de transfert passe de 10 mn à 4 mn.

Malgré les inconvénients indiqués dans §V-2-1-4, l'utilisation du 50 Hz améliorerait grandement l'efficacité du brassage.

V-2-1-4-3. Puissance d'induction

Afin de déterminer la puissance d'induction à appliquer au creuset pour maintenir le silicium à 1800 K, il faut calculer des pertes thermiques à travers le garnissage réfractaire séparant le creuset de l'inducteur (épaisseur e , conductivité λ). Le béton réfractaire utilisé est de la poudre d'alumine.

Si l'inducteur est le seul composant refroidi et maintenu à $T=300K$, et les pertes à la surface sont compensées par l'apport du plasma, les pertes thermiques s'expriment sous la forme :

$$P = \lambda \cdot \pi \cdot H_{ind} \cdot D_{creuset} \cdot \frac{T_1 - T_2}{e}$$

avec λ conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$

Pour une bobine de 200 mm de hauteur et 450 mm de diamètre

$$P = 2,5 \cdot \pi \cdot 0,2 \cdot 0,45 \cdot \frac{1800 - 300}{0,02} = 53 \text{ kW}$$

Nos calculs de brassage s'effectueront entre $P=50 \text{ kW}$ (nécessaire) et $P=150 \text{ kW}$ max .

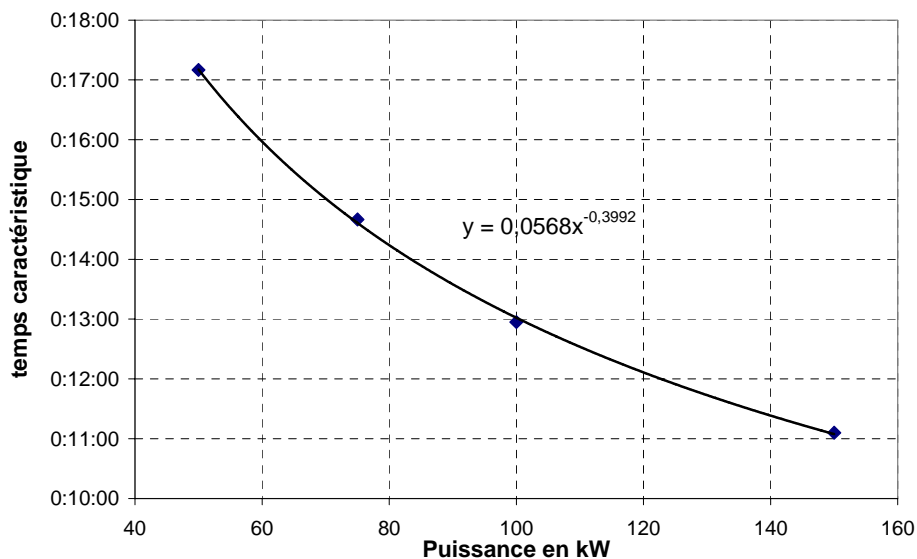


Figure V-18 Evolution du temps caractéristique en fonction de la puissance d'induction (fréquence de 1 kHz, bobine à 100 mm du haut du creuset)

Théoriquement le coefficient de transfert k est proportionnel à $Re^{0.5}$ dans la gamme $10^3 < Re < 10^4$ (Figure V-12). La vitesse du fluide variant comme $P^{0.5}$, la théorie nous prédit une évolution du coefficient de transfert k en $P^{0.25}$.

Notre modèle donne un temps de transfert proportionnel à $P^{-0.4}$ (Figure V-18), soit un coefficient de transfert proportionnel à $P^{0.4}$. Dans nos conditions (Reynolds supérieurs à 10^5), le temps de transfert évolue donc comme $Re^{0.8}$ et non $Re^{0.5}$.

Ceci est à rapprocher d'études expérimentales réalisées au laboratoire pour décrire l'influence de la turbulence au voisinage de la surface sur le transfert de masse : le coefficient de transfert de masse serait proportionnel à $Re^{1.5}$ dans du mercure fortement brassé [106].

En parallèle avec cette étude expérimentale, il serait intéressant d'étudier plus finement la réponse du modèle en termes de turbulence d'interface, pour l'améliorer et/ou en ajuster les coefficients.

V-2-1-5. Effet de l'arrêt du brassage électromagnétique sur la température de surface du silicium en présence de plasma

Pour modéliser l'effet du plasma sur la thermique du silicium, le modèle de brassage contient une puissance électrique à la surface du silicium distribuée suivant une gaussienne. La valeur de cette puissance est obtenue à partir des bilans thermiques effectués sur la torche plasma à vide (§V-1-5), il s'agit de la différence entre la puissance apportée par le plasma et la puissance rayonnée par le silicium. L'ajout d'une telle puissance à la surface n'a quasiment aucun effet lorsque le brassage électromagnétique est suffisant (hausse de la température d'une dizaine de degrés), en revanche le modèle nous indique que le plasma surchauffe la surface du silicium lorsque l'écoulement du silicium est bloqué (Figure V-19).

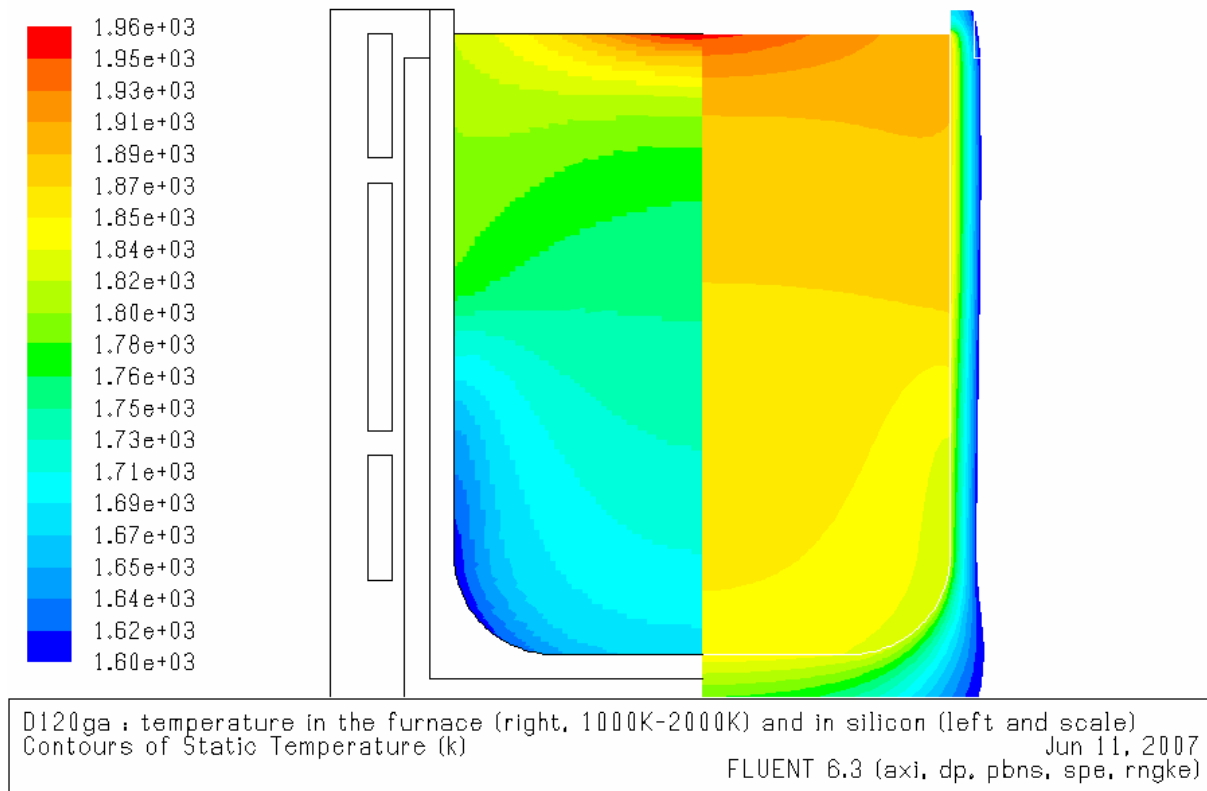


Figure V-19 Champ de température pour un creuset froid de 120mm garni silice avec blocage de l'écoulement et « puissance plasma » appliquée à la surface

Pour simuler un blocage de l'écoulement du silicium dans le modèle, nous avons réduit fortement l'épaisseur de peau dans notre calcul (fréquence d'induction 6MHz !!!). La puissance appliquée au silicium est adaptée de manière à solidifier le silicium au fond du creuset. En appliquant 2 kW à la surface du silicium liquide, la surchauffe du silicium atteint près de 300 K.

Si la température à la surface du silicium s'élève, la quantité d'oxygène admissible avant de former une couche de silice augmente (Figure IV-19). Cette expérience décrite dans §V-2-2-2, nous confirme la hausse de la température à la surface du silicium, lorsque l'écoulement de ce dernier est bloqué.

V-2-2. Expériences de brassage en creuset froid

Les différents essais de purification réalisés au sein du laboratoire EPM, ont été effectués avec un creuset froid en cuivre. Dans ces conditions, les vitesses de brassage obtenues sont élevées. En pratique, il est extrêmement difficile de mesurer les vitesses de brassage compte tenu de la température élevée du silicium et du caractère réducteur de ce dernier. D'après la modélisation numérique, les vitesses maxima à la surface du silicium se situeraient autour de 1m/s. Pour un creuset de 120 mm de hauteur et diamètre, le coefficient de transfert de masse est voisin de 10^{-3} m/s ce qui représente un temps caractéristique de l'ordre de 112 s [107]. Ces conditions sont suffisantes pour brasser efficacement le bain de silicium et renouveler la surface.

V-2-2-1. Mesure expérimentale de la constante de temps due au brassage

Le silicium métallurgique produit par FerroPem contient une quantité importante d'oxygène (supérieure à 200 ppm). L'oxygène est principalement présent dans le silicium sous forme de silicate ; cet oxygène s'évapore lentement sous forme de SiO durant la fusion du silicium sous plasma (balayage d'argon). Un essai a été mis en place de manière à éliminer toute source possible d'oxygène qui fausserait les mesures (sole en graphite dans le creuset froid). Après fusion complète du silicium, le signal du silicium dans les gaz de sortie est suivi par ICP. Celui-ci peut être directement relié à la quantité d'oxygène présente dans le bain. En absence d'oxygène dans le silicium, l'évaporation du silicium est uniquement thermique. Cette évaporation est très faible devant l'évaporation du silicium sous forme de SiO. En soustrayant le fond continu attribué à cette évaporation thermique du silicium, le signal évolue suivant une cinétique du premier ordre, dont la constante de temps peut représenter le temps de transport d'environ les deux tiers de l'oxygène à la surface du bain. Le seul moyen d'évaporer l'oxygène étant de l'amener à la surface car cette impureté est stable d'un point de vue thermodynamique dans le silicium liquide (sous forme de silicate, d'oxydes ou d'oxygène dissout).

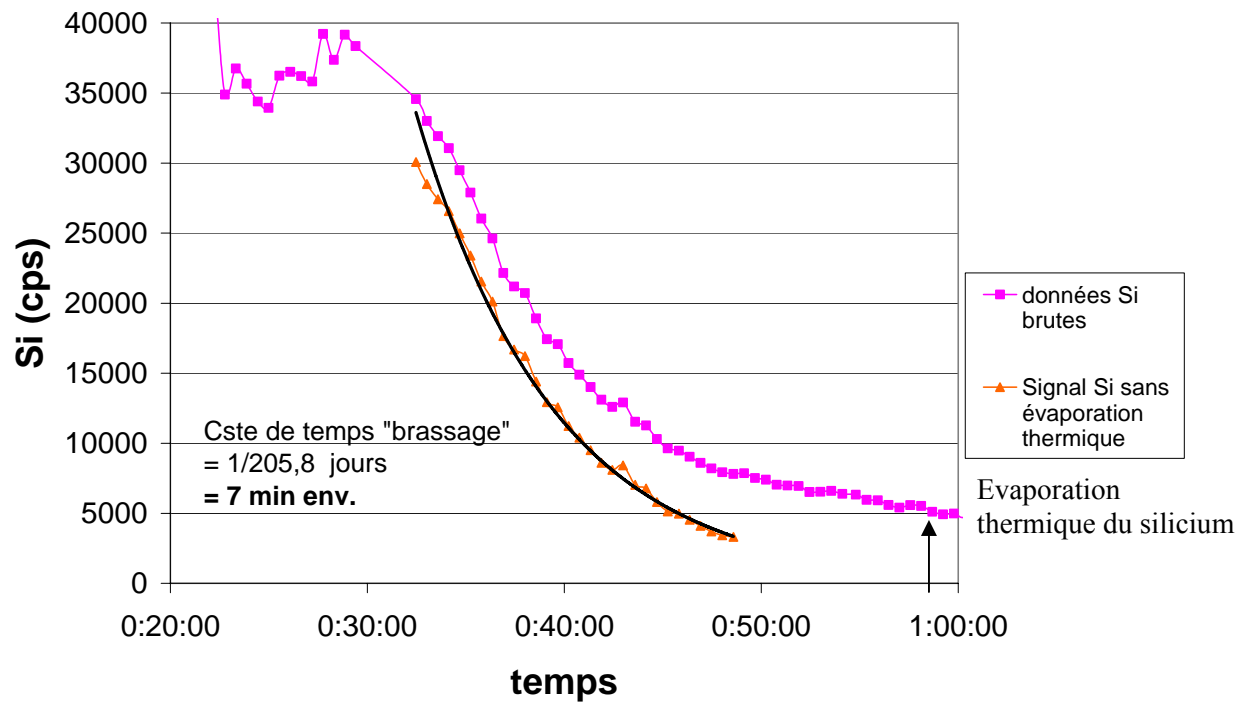


Figure V-20 Désoxygénation du silicium sous plasma d'argon.

Le temps caractéristique de 7 min (Figure V-20) correspond à l'ordre de grandeur des calculs du modèle numérique : 2 min [107]. Ce temps est forcément plus long car l'évaporation n'est peut être pas instantanée lorsque l'oxygène atteint la surface du silicium. La pression partielle de SiO à la surface peut limiter l'évaporation de l'oxygène.

D'après nos hypothèses et l'étalonnage de l'ICP en silicium, l'aire sous la courbe (orange) permet de remonter à la quantité d'oxygène présente initialement dans le silicium liquide.

La somme du nombre de coups du signal ICP du silicium durant ces 16 mn 30 s s'établit à 533183.

Si on convertit ce signal en quantité de silicium on obtient :

$$\text{Nb coups} \times S_{\text{Si}} = 533183 \times 0.8 \cdot 10^{-6} = 0.43 \text{ g}$$

Ce qui représente une quantité d'oxygène de 0.243 g.

La masse totale de silicium traité de cet essai étant de 1800g, on en déduit une concentration massique initiale en oxygène de 135 µg/g.

La concentration massique d'oxygène se situe entre la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide, 40 ppm selon Narushima [89], et la teneur déterminée sur le silicium métallurgique qui est de l'ordre de 300 ppm. Même si cette constante de temps peut être liée au brassage du silicium, une incertitude demeure sur la forme exacte de l'oxygène présent et sur son mécanisme de volatilisation.

V-2-2-2. Essais expérimentaux d'arrêt du brassage

Pour juger du rôle du brassage un essai a été réalisé en coupant l'induction électromagnétique durant un traitement O₂ et H₂ (Figure V-21 et Figure V-22). L'arrêt de l'induction provoque l'effondrement du dôme de silicium puis la hausse progressive du niveau de silicium car le silicium solidifie par le bas (densité liquide du silicium 2,5 ; densité solide du silicium 2,3). Il s'ensuit une augmentation de volume qui entraîne la variation d'un autre paramètre important : la distance torche-surface du silicium.

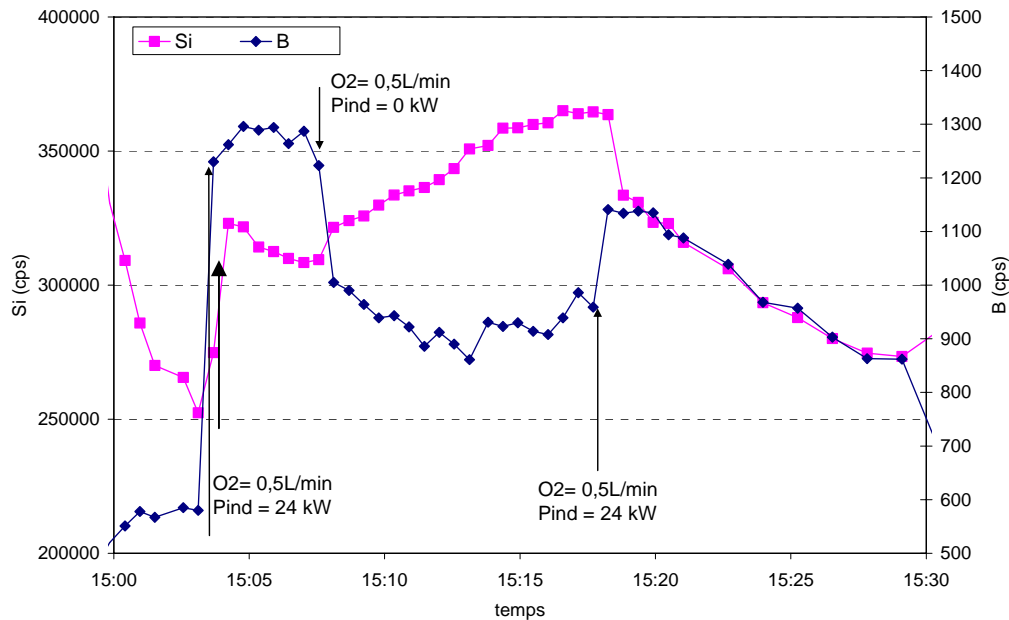


Figure V-21 Evolution des concentrations de B et Si dans les gaz de sortie lors d'un arrêt suivi d'une reprise du brassage électromagnétique.

Lorsque l'induction du creuset est coupée (Figure V-21) à 15:07 plusieurs phases apparaissent successivement. Ces phases sont attribuées soit à la température du bain soit à la distance torche-silicium, soit au non renouvellement de la couche limite de diffusion.

- De 15:07 à 15:13, le signal du bore baisse brutalement de 30%, puis baisse progressivement. Dans le même temps, le signal du silicium augmente d'abord soudainement puis de façon progressive.

L'élévation du signal du silicium après l'arrêt de l'induction traduit une élévation de la température à la surface du silicium et donc de la volatilisation thermique. En effet la diminution de la distance torche-silicium est le seul autre paramètre favorable à l'évaporation du silicium. Or cette distance torche-silicium augmente brutalement suite à l'effondrement du dôme de silicium, lors de l'arrêt de l'induction. Le plasma chauffe donc rapidement la surface du silicium, car l'absence de brassage empêche l'homogénéisation de la température du bain. L'augmentation progressive de la température du silicium en surface peut donc en partie expliquer l'augmentation

du signal du silicium entre 15:07 à 15:13. Pour cette partie on occulte la solidification du silicium dans le creuset qui entraîne une diminution de la distance torche-silicium.

Concernant le bore, l'exploitation du signal est plus complexe. L'arrêt de l'induction entraîne simultanément trois phénomènes qui vont tous dans le sens d'une baisse de l'évaporation :

- L'augmentation de la température entraîne une baisse du coefficient d'activité du bore dans le silicium (Figure IV-8) ce qui se traduit par une diminution de l'évaporation du bore.
 - L'abaissement du dôme de silicium conduit à l'augmentation de la distance torche silicium, ce qui diminue l'efficacité de la réaction d'évaporation du bore.
 - L'apport de bore à la surface s'effectue uniquement par diffusion, la concentration en bore dans le bain n'est plus homogène en l'absence de brassage électromagnétique. Le transfert de matière du bore à la surface du bain peut ainsi limiter la réaction.
- De 15:13 à 15:18, les signaux du bore et du silicium suivent une évolution différente. Le signal du silicium augmente toujours, mais le signal du bore a désormais tendance à augmenter. Ces deux tendances sont aussi observées (Figure V-22).

D'après la courbe du signal du silicium, la présence d'un autre phénomène que l'élévation de la température de la surface du bain expliquerait cette évolution. Dans l'hypothèse d'un quasi équilibre thermique en surface après 6 minutes d'arrêt d'induction. L'augmentation du signal du silicium serait vraisemblablement due à la réduction de la distance torche-silicium.

En ce qui concerne le signal du bore, l'exploitation est plus ardue que pour le silicium. Dans l'hypothèse d'un quasi équilibre thermique, le signal de bore augmente lorsque le transport du bore à la surface n'est pas limitant. En effet la distance torche silicium étant plus faible, la concentration en espèces réactives à la surface du plasma est plus importante.

- Lorsque l'induction électromagnétique redémarre à 15:18, les signaux de bore et de silicium retrouvent rapidement leur valeur initiale.

A 15:18, deux de nos trois principaux paramètres reprennent leur valeur initiale, la température du bain, et le transport de matière à la surface. La chute brutale du signal du silicium est sûrement due à la diminution de la température de la surface. A 15:19 le signal du silicium est plus élevé qu'initialement (à 15:08) la distance torche silicium est peut être la cause de cette variation. Le rapport bore sur silicium est ensuite quasi constant dans les gaz.

Température à la surface du bain

L'augmentation de la température à la surface du bain a pu être démontrée de manière indirecte, le silicium est traité avec plus d'oxygène (de 0.87 l/min à 1.53 l/min) sans former de couche de silice (Figure V-22). Or la pression partielle d'oxygène admissible à la surface du silicium est directement corrélable avec la température du silicium liquide (figure V-21).

D'après la courbe $p(O_2) = f(T)$ (Figure IV-19), la surchauffe du silicium serait de l'ordre de 100°C, même si la température n'est pas homogène sur toute la surface, car en bordure de creuset le silicium se solidifie.

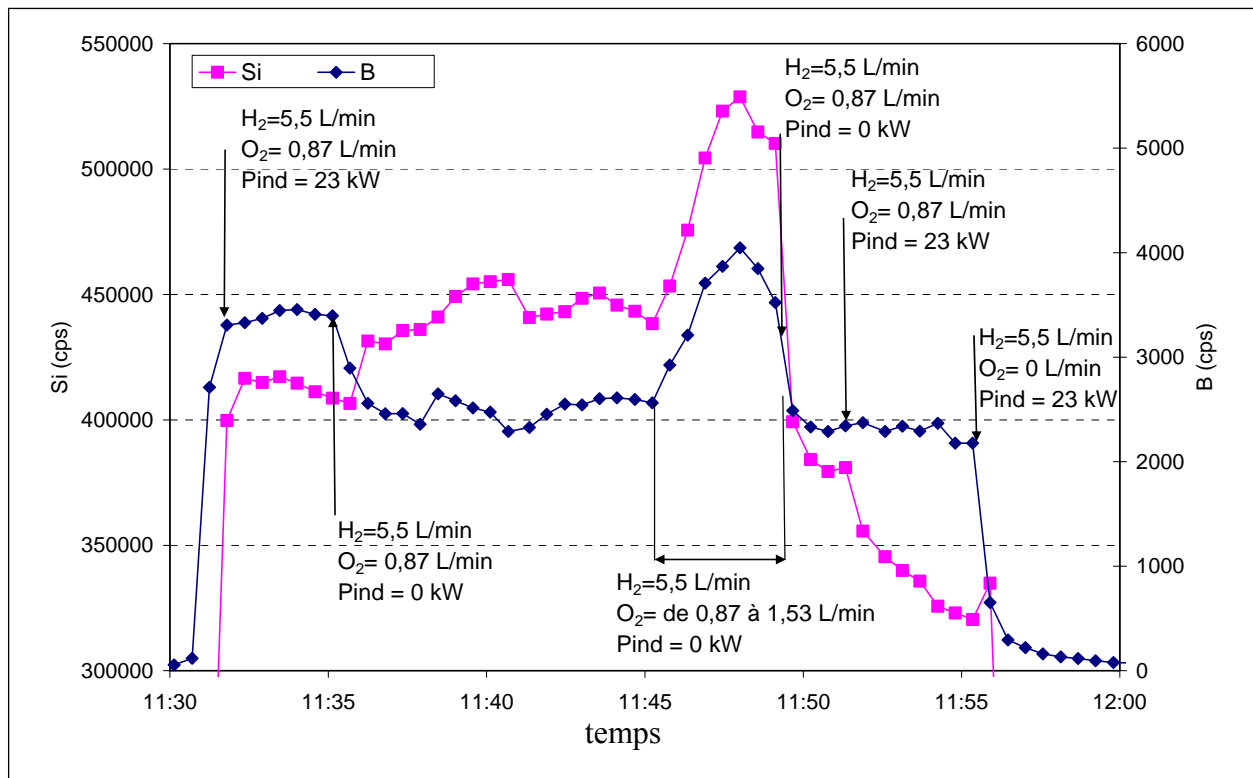


Figure V-22 Arrêt et reprise du brassage électromagnétique.

La mesure de la température de surface du silicium est désormais indispensable pour attribuer l'effet de l'arrêt de l'induction au transfert de masse ou à l'élévation température du silicium. Néanmoins d'après la Figure V-22, il semblerait que la réaction plasma limite davantage la cinétique d'élimination du bore que le transfert de masse. En effet à 11:48 le signal du bore est plus élevé que le signal ICP initial, alors qu'il n'y a plus de brassage depuis 15 min.

Le brassage électromagnétique joue donc un rôle important sur la thermique du silicium. En absence de brassage la température à la surface du silicium n'est pas homogène. La surchauffe au niveau du jet du plasma ralentit la cinétique d'élimination du bore. De plus, sans brassage électromagnétique, il serait quasi impossible d'obtenir des conditions expérimentales stables.

V-3. Effet du mode d'injection des gaz réactifs : exemple d'un plasma Ar-O₂ sur une cible en graphite chauffée par induction

V-3-1. Mécanisme d'oxydation du graphite

Il existe trois régimes d'attaque du carbone par l'oxygène qui dépendent essentiellement de la température du carbone [108] (Figure V-23):

- A faible température (<1000K), la vitesse de la réaction est limitée par le taux de réaction chimique : l'absorption des réactants à la surface, les réactions chimiques à la surface et la désorption des produits de la surface. L'oxygène pénètre dans le graphite sur une faible profondeur.
- Entre 1000K et 1500K, nous sommes en présence d'un régime de transition. Le taux de réactivité est assez élevé, mais il est affecté à la fois par le taux de réaction chimique et le transfert de masse. La concentration en oxygène près de la surface est réduite du fait de la réaction chimique, mais continuellement réalimentée par l'oxygène qui diffuse au travers de la couche limite.
- Au dessus de 1500K, on atteint le régime de diffusion : la cinétique de la réaction n'est pas limitante. La réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche limite, la vitesse de la réaction est dépendante du transfert de masse de l'oxygène dans la couche de diffusion.
Concernant ce régime, il existe encore de nombreux désaccords entre chercheurs concernant l'ordre de la réaction qui varie entre 0 et 1.

A haute température (>3500K), il existe d'autres régimes de volatilisation du graphite :

- Le régime d'écaillage où il pourrait s'agir d'un phénomène d'érosion puisqu'on volatilise plus de carbone que la quantité d'oxygène ne nous le laisse envisager.
- Le régime de sublimation : le graphite se sublime vers 4000K, le taux de volatilité dépend fortement de la température.

Pour nos essais, la température est fixée légèrement au dessus du seuil d'apparition du régime de diffusion (typiquement 1400°C), pour ne pas être limité par la cinétique de la réaction et ne pas observer un fort phénomène d'écaillage. L'intérêt est en outre de correspondre à la température à laquelle le silicium est traité.

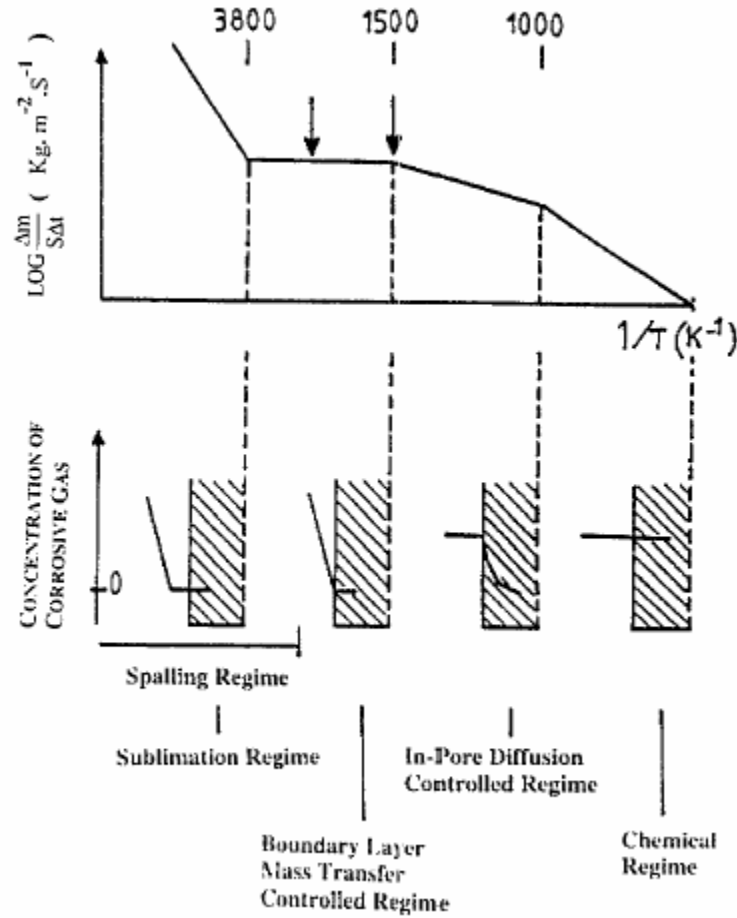
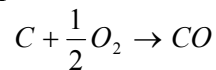


Figure V-23 Schéma général de dégradation du graphite en présence d'un gaz corrosif [108]

V-3-2. Calculs thermodynamiques

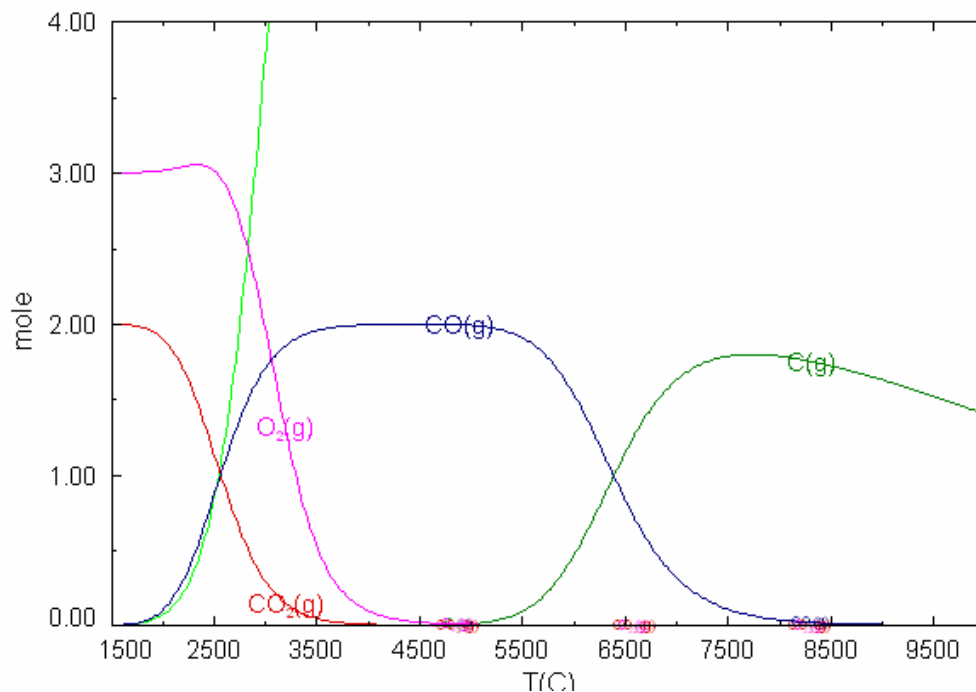
V-3-2-1. Réaction d'oxydation

D'après Bews [109], l'oxydation du graphite s'effectue principalement suivant la réaction :



Un calcul sous Factsage confirme la prépondérance de cette réaction (Figure V-24).

Cette réaction est limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche limite, mais aussi par la diffusion du monoxyde de carbone à la surface du graphite. En effet suivant la température le monoxyde de carbone peut réagir avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone (Figure V-24). Plus la température du gaz est élevée et plus on favorise la formation de CO. Ce phénomène peut avoir une influence non négligeable sur le taux de réactivité du graphite en présence d'un plasma Ar-O₂.

Figure V-24 Stabilité de CO et CO₂ en fonction de la température (100 Ar + 2 CO + 4 O₂)

V-3-2-2. Décomposition de CO/CO₂

Une partie de nos résultats sont obtenus par l'intermédiaire d'analyses ICP-OES qui est une analyse élémentaire c'est-à-dire que pour être détecté, un élément doit être à l'état atomique ou ionique. Or l'énergie de liaison de la molécule CO est très élevée (supérieure à 11.5eV), cette molécule est difficile à dissocier. Un calcul thermodynamique sous Factsage nous confirme qu'en dessous de 8000°C, il reste une fraction non négligeable de CO (Figure V-24).

V-3-2-3. Etalonnage de l'ICP en carbone et l'oxygène

La température moyenne de la décharge de l'ICP est telle que 39% du CO est dissocié. D'après le calcul thermodynamique sous Factsage (Figure V-24), ce taux de dissociation correspond à une température moyenne de l'ICP de 6230 °C. Cette température est cohérente avec celles déterminées dans la littérature.

Malgré tous nos dispositifs de mesures de l'oxygène et du carbone (bilan massique, analyses ICP OES), nous ne pouvons pas déterminer le ratio CO/CO₂ dans les gaz de sortie. En effet l'oxygène se trouve sous trois formes chimiques O₂, CO et CO₂ et le carbone se trouve soit sous forme de CO ou CO₂. Pour estimer le ratio CO/CO₂, il faudrait se placer dans un cas où la concentration d'O₂ dans les gaz de sortie est négligeable. Nous sommes dans un cas d'indétermination ; il faudrait éventuellement un détecteur de monoxyde de carbone pour évaluer ce ratio.

V-3-3. Mise en œuvre expérimentale

Ces essais reprennent tout le dispositif expérimental du procédé de purification de silicium (§V-1-2), en effet seul la charge change : le silicium solide est remplacé par un disque de graphite (Figure V-25).

Les principaux paramètres au cours de l'expérience sont suivis à l'aide d'un pyromètre bichromatique pour la température du graphite et d'un ICP OES pour la composition chimique des gaz de sortie.

V-3-3-1. Dispositif expérimental

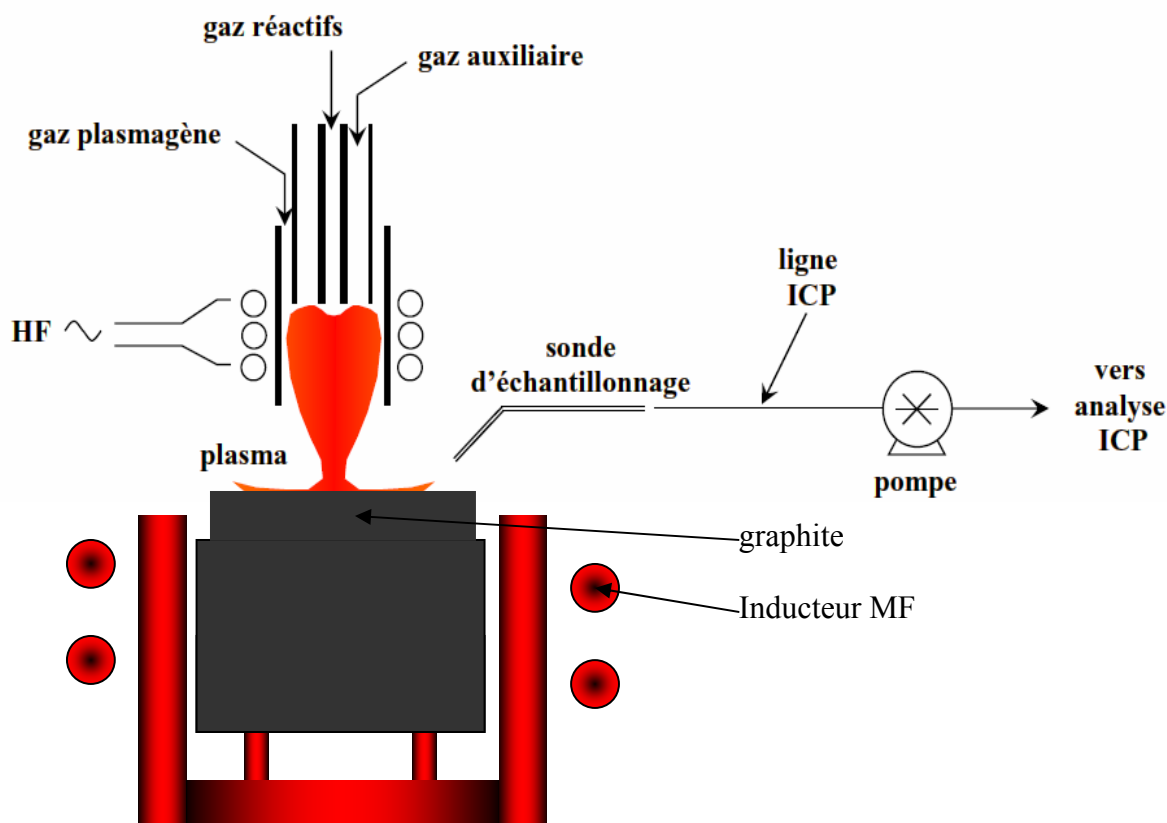


Figure V-25 Dispositif expérimental utilisé pour l'attaque du graphite par un plasma argon-oxygène

Pour simplifier la mise en place de l'essai, et obtenir un chauffage par induction plus homogène, le disque de graphite est placé dans le creuset froid.

Le graphite est notre charge du point de vue électrique qui est placée au centre d'un creuset froid. En raison de la grande inertie thermique, un bloc massif de graphite permet d'homogénéiser la température à la surface du bloc, malheureusement à cause d'un problème technique lié à la pesée

nous ne pouvons pas découper des blocs de graphite d'une masse supérieure à 1510g pour conserver une bonne précision de pesée.

V-3-3-2. Protocole expérimental

La mise en place d'un essai passe d'abord par la découpe d'un cylindre de graphite d'environ 20 mm d'épaisseur à partir du bloc de graphite.

Les caractéristiques physiques des deux types de graphite utilisés sont résumées dans le Tableau V-3.

Type de graphite	ATJ	CS
Taille de grains (μm)	25	750
Porosité (%)	14	15
Densité (kg.m^3)	2370	2150

Tableau V-3 caractéristiques physiques des graphites utilisés

La découpe s'effectue à la scie à ruban, le cylindre ainsi obtenu n'étant pas parfaitement plan, il est ensuite rectifié au tour. Le cylindre est pesé, et sa hauteur mesurée.

Le montage du disque de graphite dans l'enceinte comporte quelques difficultés puisque celui-ci doit être centré et perpendiculaire au flux du plasma. A ce stade, la distance torche-cible de graphite est mesurée, car il s'agit d'un paramètre critique pour la répartition des espèces réactives à la surface.

Le protocole expérimental est simple, il consiste à allumer le plasma sous vide puis à chauffer progressivement par induction le disque de graphite. Même si le plasma n'a aucun rôle dans la stabilisation en température du graphite plusieurs considérations imposent de l'allumer dès le début de l'essai. En effet sous vide la tension applicable aux bornes de l'inducteur est limitée sous risque de former de petits arcs électriques entre les spires de l'inducteur qui conduisent automatiquement à la mise en défaillance du générateur. Le dispositif d'allumage à pression atmosphérique n'autorise pas toujours le démarrage du plasma après la stabilisation en température du disque de graphite. Si la distance torche-cible est trop faible l'étincelle permettant l'amorçage du plasma se produit entre la cage froide et le graphite, il devient impossible d'allumer le plasma à pression atmosphérique.

D'autre part même si le chauffage du graphite sous vide par induction est possible pour une faible tension du générateur MF, la platine en quartz n'a pas été dimensionnée pour subir de telles contraintes mécaniques.

Le suivi de la température s'effectue à l'aide d'un pyromètre bichromatique IRCON Modline5 placé sur une sortie du couvercle de l'enceinte à 60° . La visée s'effectue à travers un hublot en quartz, la mesure s'effectue au bord du disque en graphite afin que le rayonnement du plasma ne perturbe pas la mesure.

V-3-4. Etude paramétrique de la réactivité d'un plasma Ar-O₂/ graphite

Lorsque la température du graphite est stable, le traitement par un plasma Ar-O₂ peut débuter. Deux types d'essais ont été réalisés:

- Les expériences dites « spécifiques » où tous les paramètres sont bloqués pendant une durée de traitement de l'ordre d'une heure.
- Les expériences dites « paramétriques » où plusieurs paramètres évoluent durant le même essai. L'analyse de la composition des gaz de sortie en carbone et oxygène par l'utilisation de l'analyse des gaz en ligne par ICP-OES permettant de cerner l'influence de ces paramètres.

Dans cette partie, on définit l'influence des paramètres qui nous semblent les plus caractéristiques :

- La géométrie d'injection de l'oxygène (où est introduit l'oxygène dans la torche plasma)
- La distance plasma-cible
- La puissance plasma
- Le débit du plasma
- La position de l'injecteur

Dans cette étude, l'empport de matière, la profondeur de gravure est supposée refléter la concentration d'espèces réactives à la surface.

V-3-4-1. Les paramètres du traitement

L'analyse ICP OES étant une méthode très sensible, les conditions opératoires doivent être maintenues constantes tout au long de nos expériences. Sur notre pilote, le débit principal d'argon (plasmagène) est mal régulé, il varie avec la pression d'argon de la bouteille, au cours d'un essai ce débit sera ajusté à la valeur nominale.

La température du graphite est de l'ordre de 1400°C. Même si dans cette gamme de température la valeur n'a pas une grande importance [110], ce paramètre ne variera pas.

Pour l'ICP OES, la torche possède un tube en quartz plus long que la normale pour limiter la rétrodiffusion de l'oxygène de l'air dans la décharge. Les raies choisies pour quantifier le carbone et l'oxygène sont des raies intenses : 436.830 nm pour l'oxygène et 247.857 nm pour le carbone.

V-3-4-2. Essais spécifiques

Dans un premier temps, grâce à l'analyse des gaz à l'ICP-OES, nous avons vérifié que nous n'étions pas dans un régime d'érosion du graphite. Sous un plasma d'argon pur, le signal ICP OES du carbone est quasi nul en l'absence d'oxygène.

Les conditions des différents traitements sont résumées dans le Tableau V-4 :

Désignation de l'essai	Oxygène injecté dans	Débit d'O ₂ en l/min	Distance graphite-torche	Type de graphite	Durée du traitement
PS 44	plasma	3.7	3.7 cm	CS	60 min
PS 47	plasma	3.5	2 cm	CS	60 min
PS 50	plasma	3.5	6 cm	ATJ	60 min
PS 53	auxiliaire	3.5	4 cm	ATJ	40 min
PS 58	injecteur	3.5	4 cm	ATJ	30 min

Tableau V-4 Récapitulatif des essais sur le graphite

D'après les travaux de Cuesta *et al* [111], qui ont étudiés la réactivité du carbone sous un plasma « froid » d'oxygène, la nature du graphite (paramètres structuraux, facteurs chimiques) a beaucoup moins d'influence que la surface exposée. L'effet du changement de type de graphite sera négligé.

V-3-4-3. Taux de réactivité

Pour chaque essai spécifique, la cible de graphite est pesée avant et après le traitement à l'oxygène. L'efficacité du plasma Ar-O₂ est déduite.

Le taux de réactivité représente la quantité molaire de carbone volatilisé sur la quantité totale molaire d'oxygène injectée. Le taux de réactivité visé est le plus élevé possible pour des conditions opératoires données.

Désignation	Oxygène injecté dans	Débit d'O ₂ en l/min	Distance graphite-torche	Taux de réactivité
PS 44	Plasma	3.7	3.7 cm	50 %
PS 47	Plasma	3.5	2 cm	61 %
PS 50	Plasma	3.5	6 cm	58 %
PS 53	Auxiliaire Injecteur haut	3.5	4 cm	47 %
PS 46	Auxiliaire Injecteur bas	3.5	4 cm	68 %
PS 58	Injecteur bas	3.5	4 cm	89 %

Tableau V-5 Taux de réactivité en fonction des conditions expérimentales

D'après les taux de réactivité, il semble qu'en réduisant la distance torche-graphite la réactivité du plasma s'améliore (PS44 versus PS47). Néanmoins l'essai PS 50 va à l'encontre de cette hypothèse puisque le taux de réactivité est plus élevé à 6 cm qu'à 3.7 cm.

Concernant l'injection d'oxygène dans l'auxiliaire, la position de l'injecteur dans la torche plasma semble déterminante. Même si le « couplage » et la stabilité du plasma s'améliorent en remontant l'injecteur dans la torche, la réactivité du plasma est fortement diminuée.

V-3-4-4. Profils de gravure suivant le mode d'injection de l'oxygène

La répartition de l'oxygène à la surface du graphite est un paramètre essentiel du procédé. En effet dans le cadre du silicium liquide, une limite physique est imposée par la formation de la couche de silice qui bloque les échanges. L'objectif de ces profils est de déterminer les conditions opératoires pour obtenir le profil de gravure le plus homogène, qui permettra d'injecter la quantité maximale admissible d'oxygène dans le silicium liquide sans formation de la couche de silice.

Pour nos essais « spécifiques », nous utiliserons l'analyse tridimensionnelle disponible à l'IUT de mécanique de Grenoble. Cette technique de contrôle très sensible (au μm près) est automatisée, elle permet via la réalisation d'un programme sous Pro Engineer d'obtenir un nombre important de points de mesures répartis de façon quasi équidistante à la surface du disque de graphite.

La représentation graphique et l'exploitation de l'analyse tridimensionnelle des plaques de graphite ont été effectuées sous Matlab suivant un même protocole.

L'ensemble des coordonnées (x,y,z) des points de la surface mesurée est tout d'abord regroupé dans une matrice (n x 3). Le nombre de points enregistrés est généralement compris entre 6000 et 7000.

L'ensemble des mesures tridimensionnelles subit tout d'abord un décalage suivant (Oz) afin de prendre le plan initial, avant attaque, comme plan de référence. Pour ce faire il suffit de mesurer la perte d'épaisseur sur les bords de la plaque au cours d'une expérience et de décaler l'ensemble des mesures de cette valeur.

L'appareillage d'analyse tridimensionnelle enregistre ses valeurs en réalisant un pavage de la surface à analyser suivant les directions (Ox) et (Oy) à partir d'un point origine situé sur le bord de la plaque (Figure V-26).

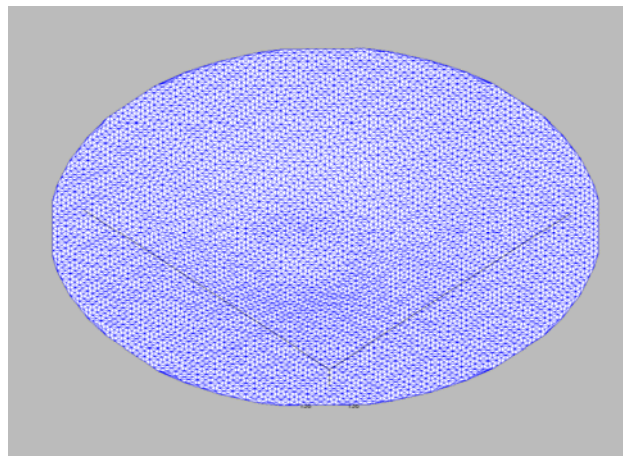


Figure V-26 Représentation graphique du maillage de Delaunay

Un algorithme utilisant la méthode de Delaunay permet alors de définir et de référencer pour chaque point ses trois plus proches voisins dans l'espace. Suite à cette opération un maillage de la surface est réalisé, ce qui permet à la fois une représentation à trois dimensions de la surface attaquée ainsi que l'accès à des grandeurs telles que l'aire et le volume gravés.

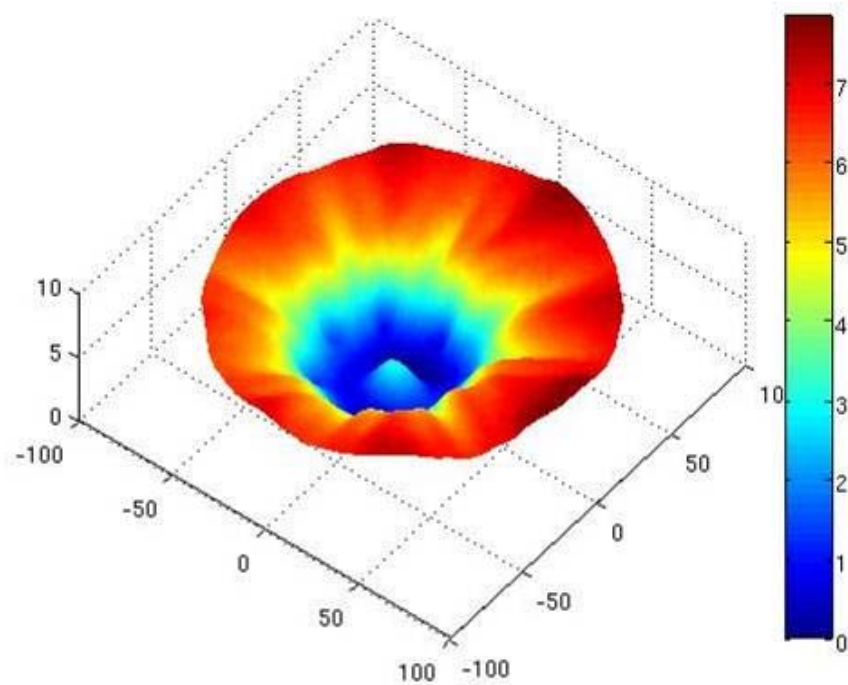


Figure V-27 Vue 3D du profil du disque de graphite gravé au cours de l'essai PS47

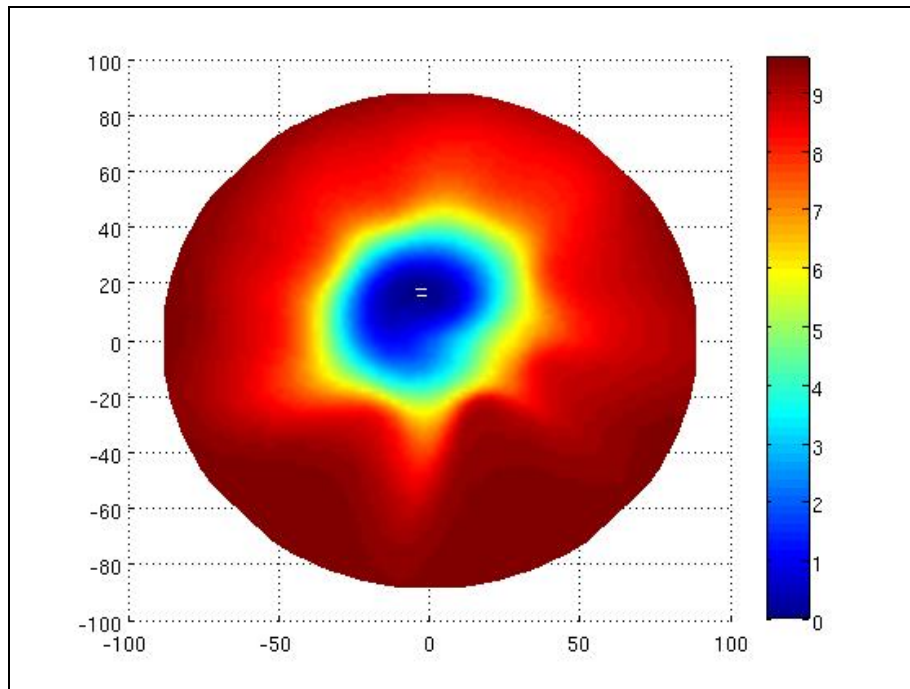


Figure V-28 Vue 2D du disque de graphite gravé au cours de l'essai PS53

Les profils de gravure, lorsque l'oxygène est injecté dans le gaz plasmagène, sont assez semblables ; l'oxygène couvre toute la surface du disque de graphite. Le graphite est gravé sur 1mm en bordure du disque (Figure V-27).

Au centre du disque de graphite, une « bosse » est observée, ce surplus de carbone peut être dû au point d'arrêt dans l'écoulement du plasma au centre du disque, qui limite la diffusion de l'oxygène dans la couche limite.

Une « étoile » apparaît dans le profil de gravure, son origine sera discutée (§V-3-5-1).

Lorsque l'oxygène est injecté dans le gaz auxiliaire, la gravure du graphite s'effectue principalement suivant un disque du diamètre de la torche plasma (Figure V-28). La répartition des espèces réactives provenant du plasma ne semble pas optimale.

V-3-4-5. Réactivité du graphite suivant le mode d'injection de l'oxygène

A l'aide de trois vannes 3 voies, nous avons aménagé la possibilité d'injecter l'oxygène soit dans le gaz plasmagène, soit dans l'injecteur, soit dans l'auxiliaire. Cet essai permet de comparer l'effet seul du mode d'injection de l'oxygène. Les conditions opératoires de la torche, du graphite ainsi que de l'ICP OES d'analyse restent constantes. Pour obtenir des conditions les plus constantes possibles la puissance plasma est maintenue constante et le débit d'oxygène aux pressions dans les lignes de gaz.

Cet essai paramétrique a été réalisé dans les conditions opératoires standard : puissance plasma 40 kW, injecteur au milieu de la troisième spire de l'inducteur (position basse), débit d'oxygène 3.5 l/min...

Mode d'injection	Signal de carbone Unité arbitraire	Signal d'oxygène Unité arbitraire
Auxiliaire	130 000	11 550
Plasmagène	120 600	14 650
Injecteur	165 000	11 050

Tableau V-6 Intensité du carbone et de l'oxygène suivant la géométrie d'injection de l'oxygène
($P_{\text{plasma}}=40\text{kW}$ et $O_2=3.5\text{ l/min}$)

Ces résultats d'analyses (Tableau V-6) nous indiquent que par rapport à une injection d'oxygène dans le gaz plasmagène, on gagne 8 % d'efficacité pour une injection dans l'auxiliaire et 37 % pour une injection dans l'injecteur.

D'autre part le signal ICP OES de l'oxygène nous renseigne de manière semi-qualitative sur le ratio CO/CO₂ dans les gaz de sortie, en effet les essais étant réalisés à débit d'oxygène constant. Si la dissociation était totale, le signal ICP-OES de l'oxygène devrait être le même. Or comme celle-ci n'est pas totale (difficulté à dissocier le CO), un signal ICP OES d'oxygène élevé nous indique qu'il nous reste davantage de O₂ et CO₂ alors qu'un signal plus faible en oxygène indique davantage de CO.

Les gaz de sortie présentent davantage de CO dans le cas de l'injection d'oxygène dans l'injecteur et de l'auxiliaire que dans le gaz plasmagène.

V-3-4-6. Profils de gravure en coupe des différentes géométries d'injection

Afin d'approfondir le traitement de ces données et de comparer les différents traitements, le barycentre du volume gravé est déterminé via une minimisation de la variance. Les coordonnées (x,y) du barycentre permettent de définir l'axe de symétrie de la surface attaquée. L'appareillage de mesure tridimensionnelle prenant une origine arbitraire lors de l'acquisition des points, il paraît alors intéressant pour faciliter le traitement des données de procéder à une translation de repère dans lequel le barycentre déterminé précédemment sert d'origine.

Ce centrage du repère sur l'axe de symétrie de la surface gravée permet alors de réaliser des coupes propres permettant la comparaison des morphologies des différentes surfaces attaquées. Les gravures étant à symétrie cylindrique, une conversion des coordonnées cartésiennes (x,y,z) des points en coordonnées cylindriques (r,θ,z) permet d'établir facilement des profils bidimensionnels. Une coupe à 45° sera réalisée par exemple en sélectionnant et en regroupant dans une matrice \mathcal{C} l'ensemble des points $(r,\pi/4,z)$ et $(r,3\pi/4,z)$ afin d'avoir un profil sur le diamètre complet puis en traçant le graphe $z=f(\varphi)$. Le pavage initial étant formé de quadrilatères le nombre de points disponibles pour les coupes est fonction de l'angle choisi, les directions à plus forte densité de points étant $\theta = 0$ [$\pi/4$].

Les profils de gravure sont symétriques lorsque l'oxygène est injecté dans le gaz plasmagène. L'oxygène est parfaitement mélangé dans le plasma (Figure V-29).

Concernant l'injection d'oxygène dans le flux auxiliaire, le profil de gravure est dissymétrique (Figure V-30), il n'est donc pas aisé de comparer l'effet des différents modes d'injection de l'oxygène.

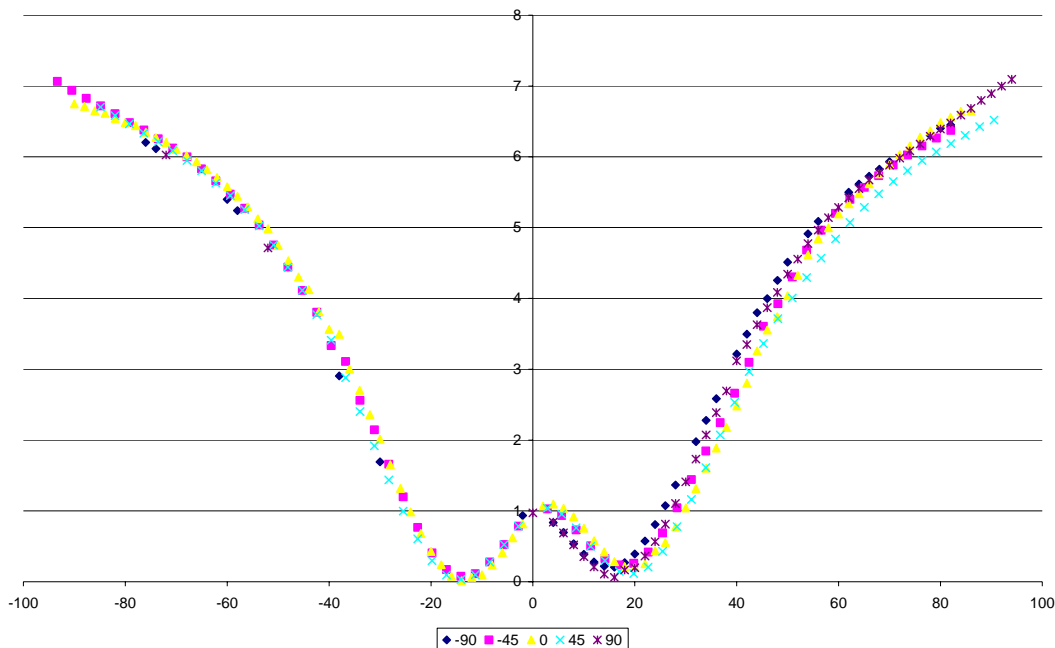


Figure V-29 Coupe de PS50 avec des angles de -90° , -45° , 0° , 45° , 90°

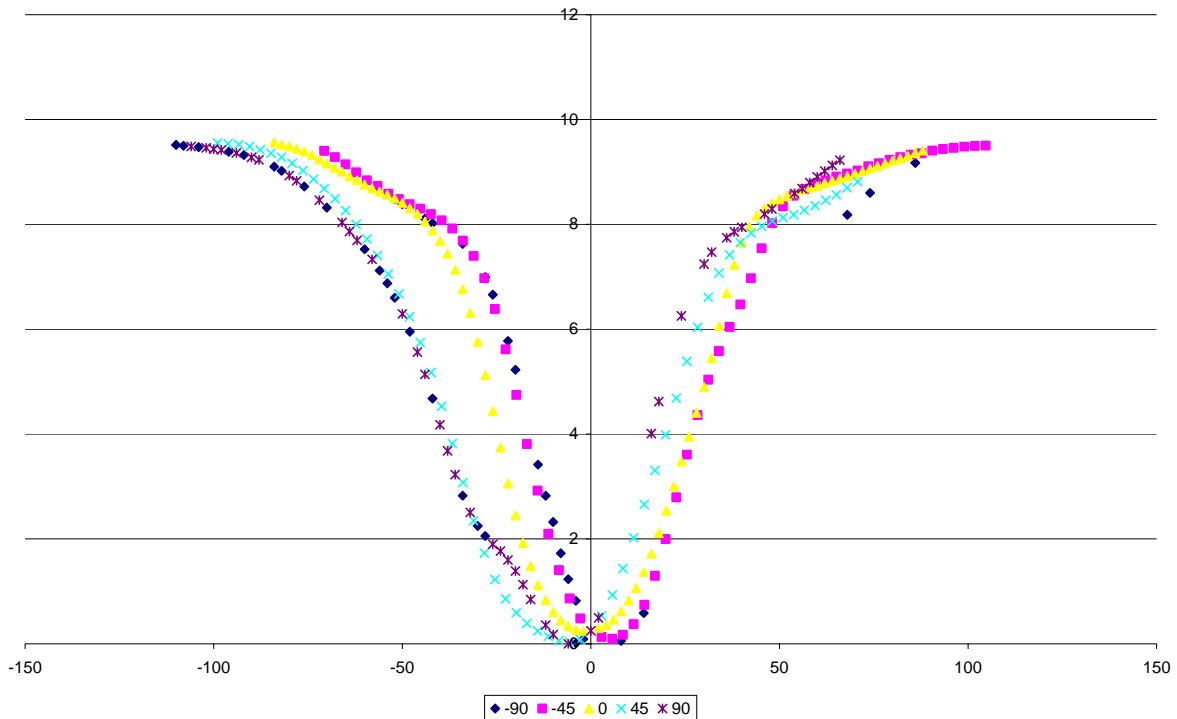


Figure V-30 Coupe de PS53 avec des angles de -90° , -45° , 0° , 45° , 90°

En superposant les profils de gravure et en prenant le profil centré sur $x=0$ pour l'auxiliaire, le pic est plus profond et plus resserré sur le centre du cylindre de graphite pour une injection de l'oxygène dans l'auxiliaire (Figure V-31).

L'oxygène couvre mieux la surface du graphite, lorsqu'il est injecté dans le gaz plasmagène.

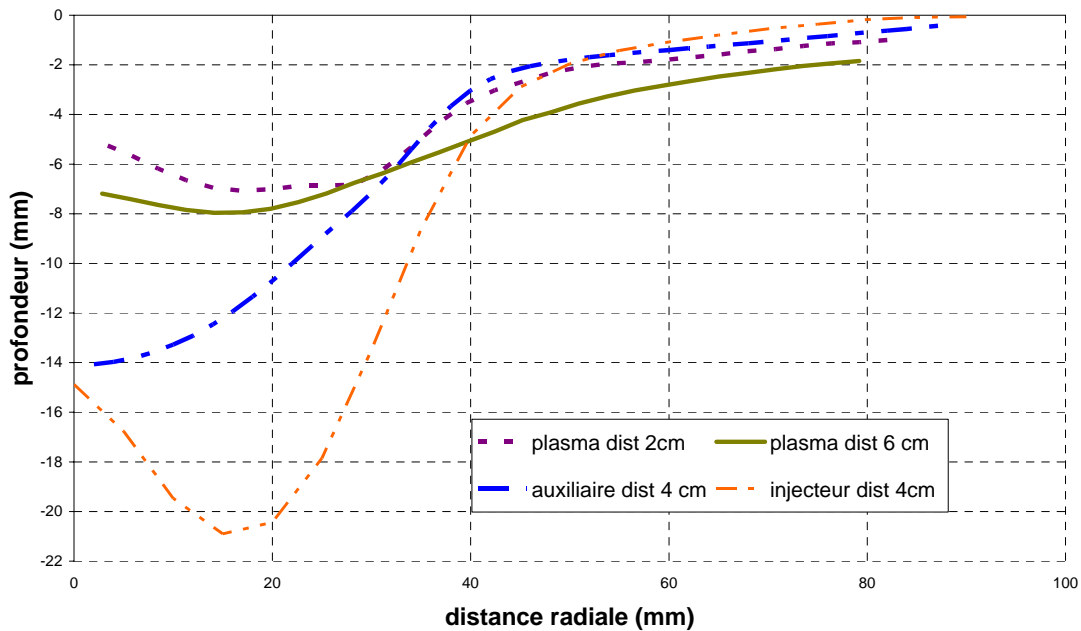


Figure V-31 Superposition des coupes des différents essais

Le coût de l'oxygène ne constitue pas une limite pour nos essais, car l'objectif est d'améliorer la cinétique de volatilisation. En revanche pour le silicium liquide, une limite physique est la formation de la couche de silice qui apparaît pour une concentration locale d'oxygène trop élevée. Si les profils de gravure évoluent de manière homothétique avec le débit d'oxygène, à partir de la profondeur maximale gravée on peut déterminer le débit d'oxygène équivalent à la même profondeur maximale gravée. Il s'agit du débit multiplié par le rapport des profondeurs maximales.

Ainsi le débit d'oxygène dans le gaz plasmagène devrait être quasiment 1.8 fois plus élevé que celui de l'auxiliaire (14.1mm/7.9mm). Même si le taux de réactivité de cet oxygène diminue (61% contre 68%). Le produit du taux de réactivité par le débit d'oxygène « équivalent » constitue un paramètre caractéristique de l'efficacité de la volatilisation en fonction de la géométrie d'injection.

Injection d'O ₂	Profondeur gravée maximale	Débit d'O ₂ « équivalent »	Réactivité	Réactivité*débit d'O ₂ « équivalent »
Plasma (PS44)	7 mm	2.9 L/min	50 %	1.46
Auxiliaire (PS46)	9.4 mm	2.2 L/min	68 %	1.5
Injecteur (PS58)	20.5 mm	1 L/min	89 %	0.89

Tableau V- 7 Produit de la réactivité par le débit équivalent d'oxygène pour différents mode d'injection de l'oxygène.

D'après le Tableau V- 7 Produit de la réactivité par le débit équivalent d'oxygène pour différents mode d'injection de l'oxygène, l'injection de l'oxygène dans l'injecteur est déconseillé dans le cadre d'un traitement de silicium liquide. En revanche, l'injection d'oxygène dans l'auxiliaire apparaît intéressante même si le plasma est moins stable que lorsque l'oxygène est injecté dans le gaz plasmagène.

V-3-5. Effet de la torche plasma sur le champ électromagnétique

V-3-5-1. Répulsion du champ électromagnétique

Le profil de gravure prend la forme d'une étoile à huit branches (Figure V-27), qui semble due au champ électromagnétique produit par l'inducteur de la torche plasma. En effet cette étoile apparaît plus nettement lorsque la distance torche-graphite est faible, elle n'est donc pas due au champ électromagnétique MF produit par l'inducteur du creuset froid.

La présence de cette étoile est une des preuves de la plus grande réactivité du plasma, car le champ électromagnétique agit seulement sur les particules chargées. Or en périphérie du disque, le graphite est gravé uniquement dans les branches de l'étoile.

L'étoile apparaît encore plus nettement sur la plaque de silice (Figure V-32) plaquée sur le sommet de l'enceinte, la position de cette plaque est plus proche du champ électromagnétique. La position des branches de l'enceinte correspond parfaitement aux secteurs de la torche plasma.

Ce type de figure a déjà été observé sur la forme solidifiée du dôme de silicium dans un creuset froid. Devant les fentes, les forces électromagnétiques sont plus fortes et tendent à repousser le liquide vers le centre du creuset froid (ou de la torche plasma) d'où cette forme d'étoile. La

modélisation numérique sous Comsol [112] (Figure V-33) met en évidence les forces électromagnétiques observées expérimentalement.



Figure V-32 Plaque de silice plaquée sur le plafond de l'enceinte pendant l'essai PS47

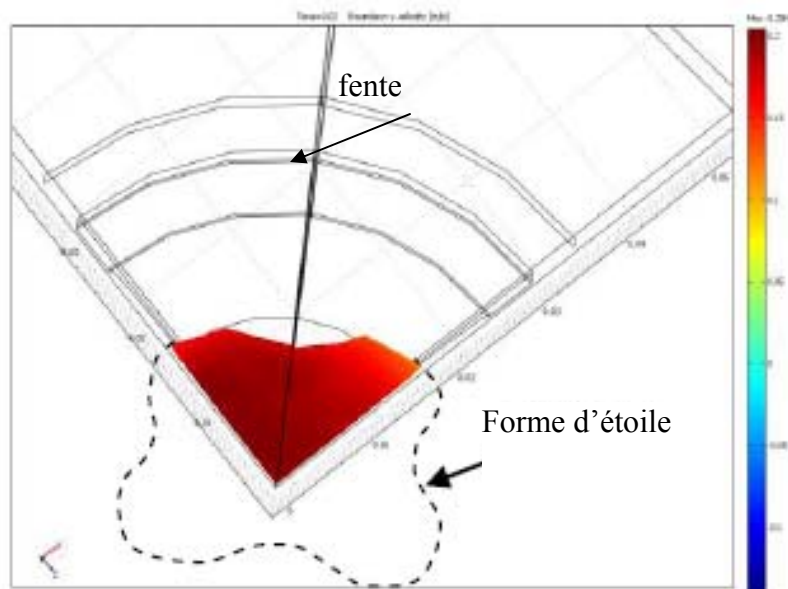


Figure V-33 Modélisation de l'effet d'une fente d'un creuset froid sur la forme d'un métal liquide [112]

V-3-5-2. Réactivité du graphite sous $\text{Ar}+\text{O}_2$ (effet plasma)

L'intérêt du plasma pour un traitement de volatilisation est d'apporter des espèces excitées à la surface du matériau à traiter. Dans le cas d'un mélange $\text{Ar}+\text{O}_2$, nous avons évalué l'effet du plasma en traitant le graphite par un simple mélange de gaz.

Dans le cas d'un plasma à 5 m³ d'argon, 3.5 l/min d'oxygène à une puissance de 34 kW :

La réactivité est de l'ordre de 50% plus élevée que pour le gaz simple.

Ce gain est inférieur à celui déterminé par D. Pelletier [110], mais la géométrie d'injection est différente. Il est logique d'observer un plus faible effet du plasma lorsque l'oxygène est injecté dans le gaz plasmagène par comparaison à une injection dans l'injecteur.

V-3-5-3. Effet de la puissance plasma

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu l'influence du plasma, de la géométrie d'injection de l'oxygène, ainsi que l'effet de la distance torche-graphite.

A l'aide de l'analyse des gaz en ligne ICP OES, l'effet de la variation de la puissance plasma est rapidement observé. L'effet de ce paramètre est évalué pour différents débits d'oxygène et différents débits de gaz plasmagène.

En augmentant la puissance HF, le volume du plasma augmente et la durée de vie des espèces excitées s'allonge. Ce paramètre permet d'améliorer réactivité vis-à-vis du graphite, il reste néanmoins limité par la puissance délivrée par le générateur.

V-3-5-4. Effet du débit plasmagène

Les intensités du signal ICP OES du carbone sont résumées dans le Tableau V-8 :

	Ar = 4 m ³ /h	Ar = 5 m ³ /h	Ar = 6.5 m ³ /h
P=25 kW	316600	167000	112000
P=34 kW	371300	191000	131500
P=43 kW	398000	212000	142000

Tableau V-8 Intensité du signal ICP du carbone en fonction du débit plasmagène et de la puissance plasma

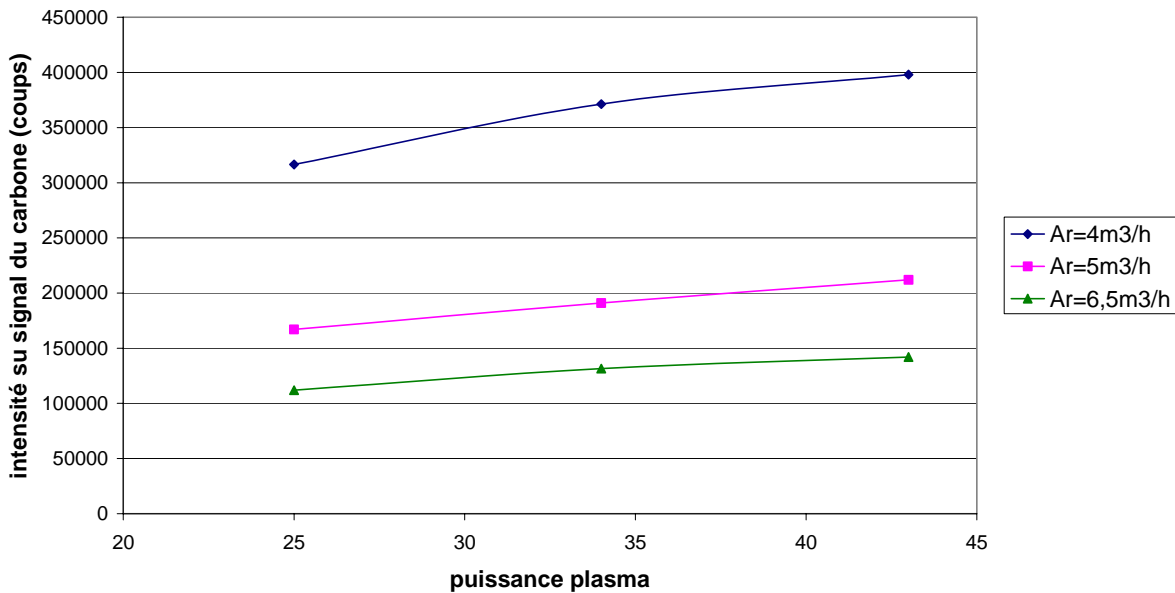


Figure V-34 Evolution du signal ICP OES du carbone en fonction de la puissance plasma pour différents débits d'argon plasma

Le gain en réactivité amené par l'augmentation de puissance de 25 kW à 43 kW est respectivement de 26%, 27% et 27% pour des débits d'argon plasmagène de 4 m³/h, 5 m³/h et 6.5 m³/h. L'effet de la puissance plasma semble identique quelque soit le débit d'argon plasmagène.

L'étalonnage pour le carbone de la méthode ICP montre que le signal est proportionnel au taux de carbone évaporé. Le signal du carbone pour un débit d'argon plasma de 4 m³/h est environ 2 fois plus intense que dans le cas d'un débit d'argon plasmagène à 5 m³/h. Même si la plus grande dilution dans l'argon des gaz de sortie à 5 m³/h explique une baisse significative du signal du carbone (environ 25%), elle ne permet pas à elle seule de justifier une telle chute du signal ICP du carbone lors du passage à 5 m³/h d'argon dans le gaz plasma. L'augmentation du débit d'argon plasmagène peut éventuellement limiter la diffusion de l'oxygène à la surface du graphite, car la diffusion varie avec le gradient de concentration chimique et dans le gaz plasma la concentration en oxygène est plus faible.

V-3-5-5. Effet du débit d'oxygène

Le débit d'oxygène est le paramètre prépondérant pour le traitement du graphite par un plasma Ar+O₂. Dans cette partie de l'étude, l'influence de la puissance plasma est évaluée pour différents débits d'oxygène.

Ces essais ont été réalisés à la fois avec injection d'oxygène dans le gaz plasmagène et dans l'auxiliaire. Notre étude porte uniquement sur l'injection dans le plasmagène car ce mode d'injection semble plus favorable (§V-3-4-6.). La description de l'effet des différents paramètres sur l'injection de l'oxygène dans le gaz auxiliaire fait intervenir des phénomènes couplés : les recirculations entraînent plus ou moins l'oxygène dans la zone de couplage, ce qui modifie ce couplage et la puissance plasma. La stabilité de la décharge est moins bonne dans ce cas.

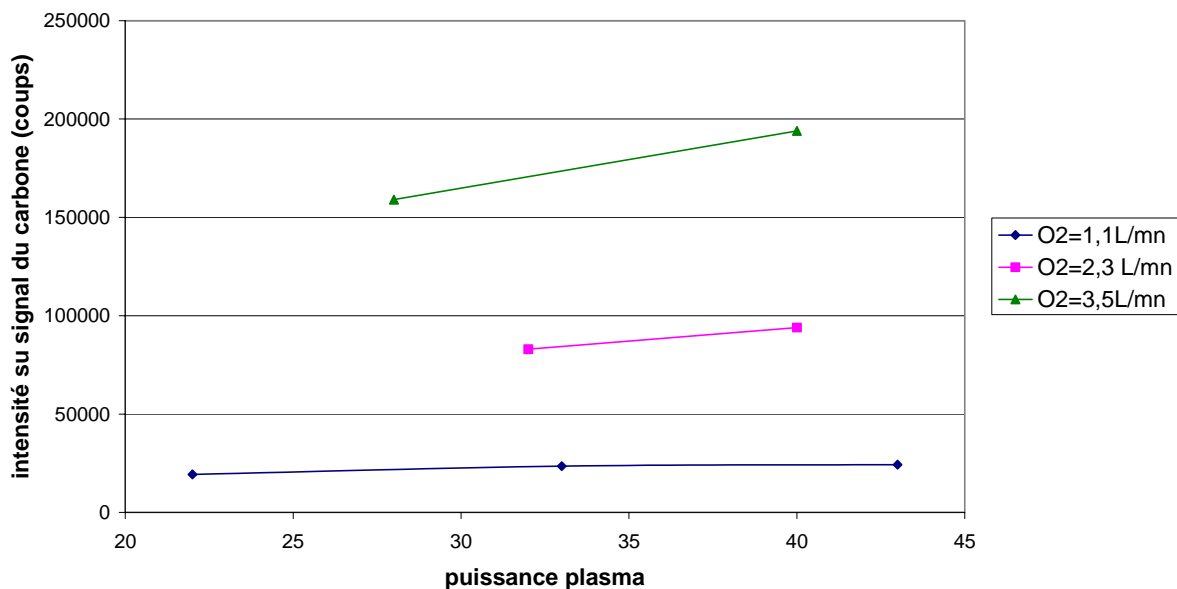


Figure V-35 Evolution du signal ICP-OES du carbone en fonction de la puissance plasma pour différents débits d'oxygène

D'après la Figure V-35, plus le débit d'oxygène est élevé et plus l'effet de puissance plasma est accentué. En effet pour un débit d'oxygène de 1.1 l/min, une élévation de la puissance plasma de l'ordre de 10 kW n'a quasiment aucun effet, contrairement à la même élévation de puissance pour un débit d'oxygène plus élevé : gain de réactivité de l'ordre de 13% et 22% pour des débits d'oxygène de 2.3 l/min et 3.5 l/min.

Il existe probablement une puissance plasma « limite » au-delà de laquelle l'énergie fournie au plasma n'a plus d'impact visible sur les espèces réactives du plasma. Un quasi équilibre d'excitation est vraisemblablement atteint (c'est le cas pour l'analyse chimique par plasma). La puissance électrique optimale à appliquer au plasma semble définie par la quantité de gaz réactif injectée. Cette puissance semble dépendre de manière non négligeable de la géométrie d'injection des gaz réactifs puisque nous n'observons pas le même comportement lorsque l'oxygène est injecté dans le plasmagène, dans l'auxiliaire et dans l'injecteur.

V-4. Effet de l'injection des gaz réactifs : exemple d'un plasma Ar-O₂-H₂ sur une cible en bore fritté

L'objectif est désormais d'essayer de définir la réactivité et la concentration des espèces réactives pour un disque de bore fritté. La différence de volatilisation du bore solide par rapport au bore dissous dans le silicium liquide pourrait éventuellement nous renseigner sur le mécanisme de volatilisation du bore sous un plasma (Ar+H₂+O₂).

V-4-1. Mécanisme d'oxydation du bore

Contrairement au graphite, les régimes d'attaque du bore par l'oxygène et l'hydrogène n'ont a priori pas été étudiés en fonction de la température. Cependant comme nous le verrons expérimentalement, pour une température du bore de l'ordre de 1300 °C l'oxydation du bore semble limitée par la diffusion des espèces réactives du plasma à la surface. En effet l'oxygène et l'hydrogène volatilisent environ 100 fois moins de bore à l'état gazeux par rapport à un plasma de même composition.

V-4-2. Calculs thermodynamiques

Pour définir les conditions opératoires du traitement de la plaque de bore, des calculs thermodynamiques sont effectués avec et sans hydrogène. Les espèces nécessitant une réaction chimique à plus de deux corps sont volontairement exclues des calculs (exemple (BO)₂ et B₂O₃). En présence de 0.05% d'oxygène dans les gaz, du bore liquide sous forme de B₂O₃ est présent jusqu'à une température de 1610°C.

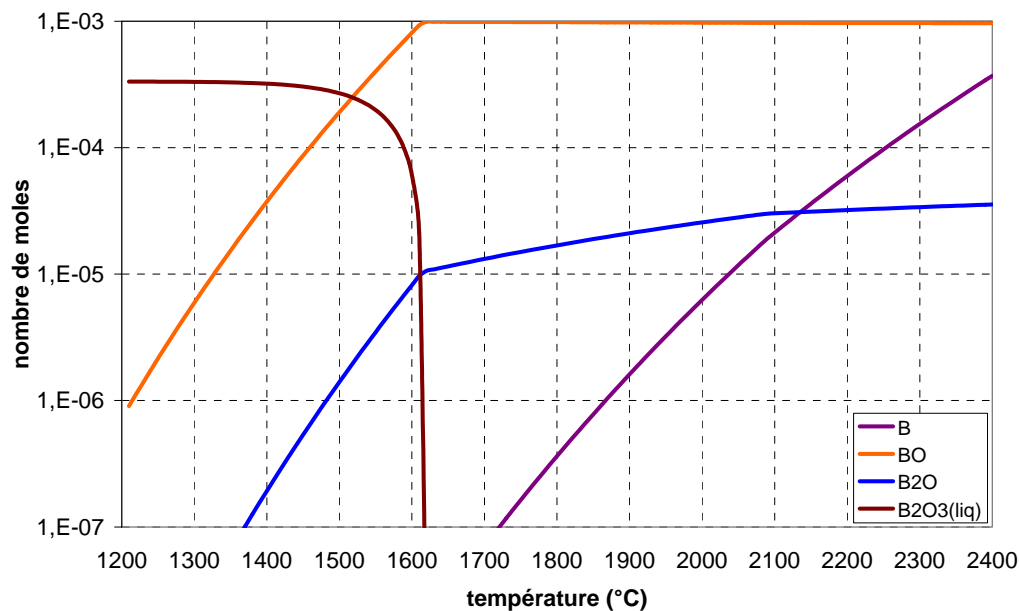


Figure V-36 Forme gazeuse du bore pour 100 moles B, 1 mole Ar, 0.0005 mole O₂.

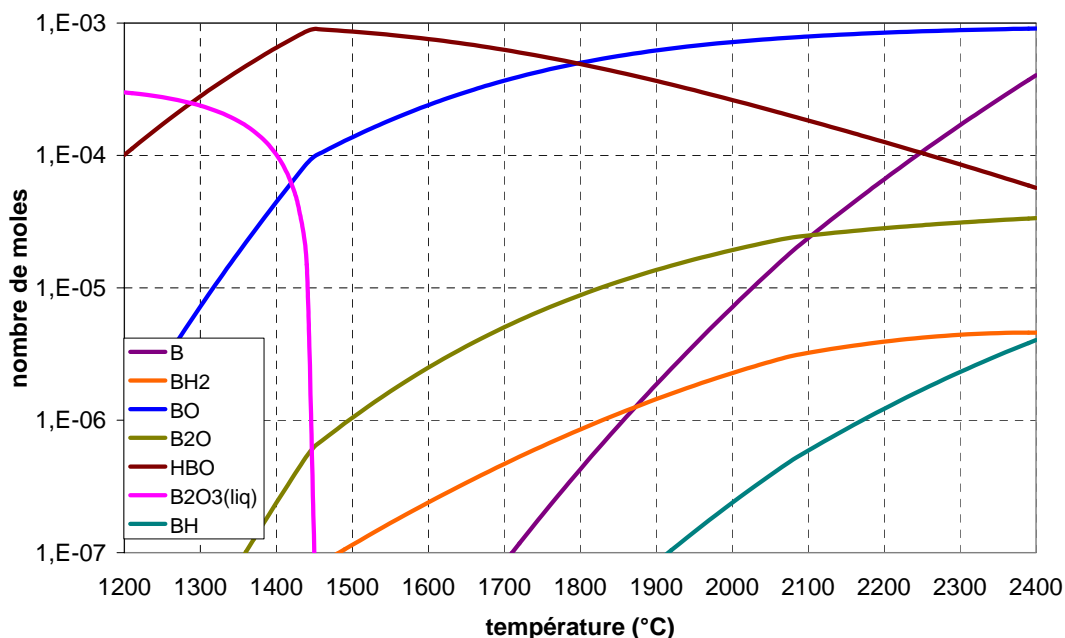


Figure V- 37 Forme gazeuse du bore pour 100 moles B, 1 mole Ar, 0.0005 mole O₂ et 0.0015 moles H₂.

Les principales espèces volatiles du bore sont BO et HBO, comme dans le silicium liquide. Pour nos essais, la plaque de bore sera chauffée d'une manière homogène à une température supérieure à 1450°C. Le débit d'oxygène sera volontairement limité de manière à diminuer la température d'apparition de B₂O₃ et limiter la gravure (le coût de la plaque est relativement élevé).

V-4-3. Mise en œuvre expérimentale

Ces essais reprennent en grande partie le dispositif expérimental de l'expérience modèle sur le bloc de graphite (§V-3-3), en effet la plaque de bore est chauffée par contact avec un bloc de graphite chauffé par induction (Figure V-25). La pureté de la plaque de bore est 99.9%, elle a été élaborée par frittage et sa densité est de 56%.

Les principaux paramètres au cours de l'expérience sont suivis à l'aide d'un pyromètre bichromatique pour la température et de l'ICP pour la composition chimique des gaz de sortie.

V-4-3-1. Dispositif expérimental

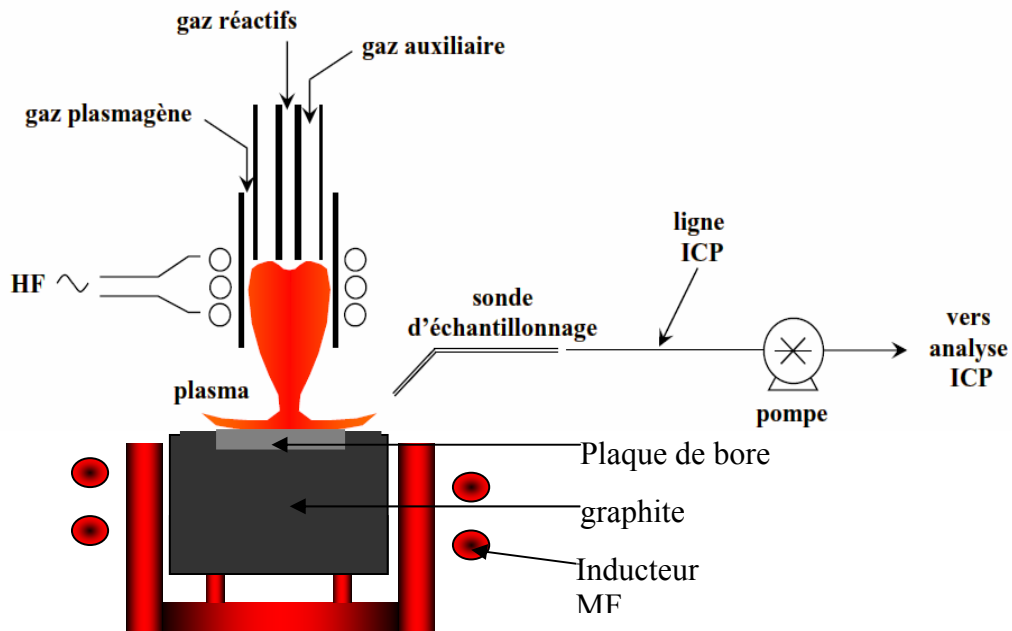


Figure V-38 Dispositif expérimental utilisé pour l'attaque du graphite par un plasma argon-oxygène-hydrogène.

Malgré un coefficient de dilatation thermique relativement faible ($8.3.10^{-6}.K^{-1}$), la plaque de bore peut fissurer sous les contraintes thermiques dues au plasma. Pour limiter le choc thermique, la plaque de bore est placée sur un support en graphite chauffé par induction.

Un débitmètre R2-15-D avec une bille en verre (max 0.36 l/min) est utilisé pour l'oxygène. L'hydrogène est injecté via un débitmètre R2-15-AA avec une bille en saphir (max 0.294 l/min). Ces deux gaz réactifs sont introduits via un injecteur double flux de manière à s'affranchir du phénomène de diffusion des espèces dans le plasma.

La distance torche-plaque est élevée (7 cm) pour éviter que le plasma ne fonde le centre de la plaque.

V-4-3-2. Protocole expérimental

L'enceinte est remplie d'argon (1 atm), puis le bloc de graphite et la plaque de bore sont chauffés lentement par induction. Lorsque le bloc de graphite atteint une température de 1400°C, le plasma est allumé à pression atmosphérique. La puissance plasma est fixée à 28 kW.

V-4-4. Etude paramétrique de la réactivité du bore par un plasma Ar-O₂-H₂

Cet essai préliminaire est réalisé sur une plaque de diamètre 100mm et d'épaisseur 5mm. L'objectif principal de cet essai est de d'évaluer de manière semi quantitative l'effet du plasma et de l'hydrogène.

La raie du bore choisie pour l'analyse est la raie à 206.638 nm, elle présente l'avantage d'être intense sans avoir la possibilité d'être auto-absorbée. Au cours du chauffage par induction de la plaque de bore, celle-ci s'est cassée en 3 morceaux. Cet incident ne nous a pas empêché de poursuivre l'essai.

Les différentes conditions opératoires testées sont résumées dans le Tableau V-9 Intensité de la raie du bore en coups par secondes.

	H ₂ = 0 l/min	H ₂ = 0.05 l/min	H ₂ = 0.1 l/min	H ₂ = 0.2 l/min	H ₂ = 0.3 l/min
O ₂ = 0 L/min	1 950				< 2 700
O ₂ = 0.05 L/min	3 400	4 250	5 750	5 200	5 450
O ₂ = 0.35 L/min					87 500 (plasma) 3 300 (gaz)

Tableau V-9 Intensité de la raie du bore en coups par secondes pour différents débits

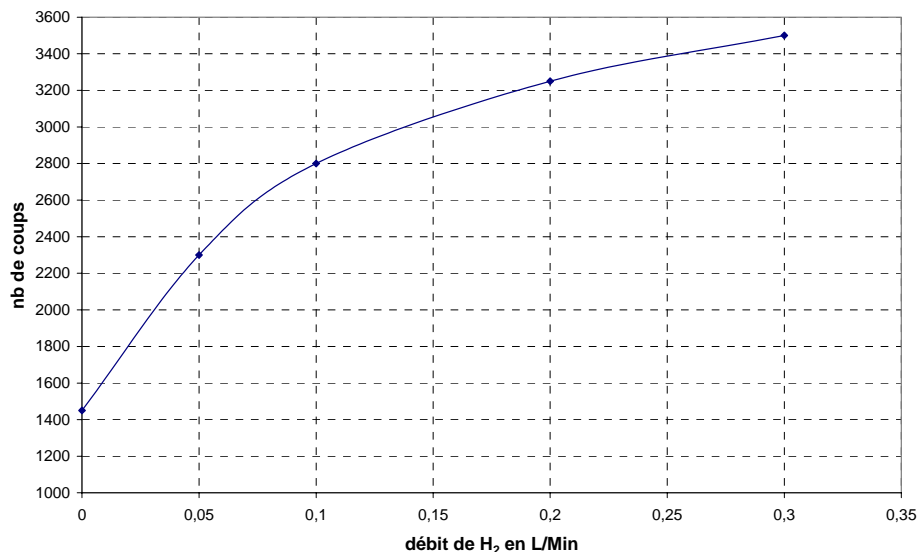


Figure V-39 Evolution l'intensité du signal ICP du bore en fonction du débit d'hydrogène (débit d'oxygène= 0.05 L/min et le signal gaz réactif a été soustrait).

Les principales conclusions de cet essai sont :

- Un mélange gazeux O_2/H_2 est environ 100 fois moins efficace qu'un plasma O_2/H_2 pour éliminer le bore.
- L'hydrogène seul a une très faible efficacité pour volatiliser le bore
- l'intensité du signal du bore est relativement faible lorsque les gaz réactifs sont injectés. La majorité des oxydes de bore produits à la surface doivent se déposer sur les parois de l'enceinte.
- Le mélange O_2+H_2 est 2 à 3 fois plus efficace que l'oxygène seul pour volatiliser le bore
- Un ratio H_2/O_2 supérieur à 6 semble indiqué pour la purification du silicium en bore.

Faute de temps, nous n'avons pu réaliser d'essais spécifiques pour déterminer la réactivité et la répartition des espèces actives sur une plaque de bore. Pour réaliser un profil de gravure, une plaque de bore de 180mm de diamètre et d'épaisseur 5 mm a été commandée. La plaque sera chauffée aux environs de 1400°C par un bloc de graphite. Après avoir déterminé les conditions de débits et la distance torche-bore optimales pour la réactivité sans former de couche d'oxyde. Un traitement d'environ 3 heures sera réalisé, le profil de la plaque sera ensuite effectué par analyse tridimensionnelle.

V-4-5. Résultats transposables au traitement du silicium liquide

L'objectif de cette étude sur le graphite et le bore sous plasma était d'extraire des informations utiles dans la compréhension et l'optimisation du procédé de purification de silicium. Le principal paramètre obtenu est la concentration locale d'oxygène « actif » en fonction de différentes géométries d'injection du gaz réactif. Cependant dans le silicium liquide, seul les espèces excitées du plasma volatilisent le bore. Or pour le graphite, le signal de carbone dans les gaz de sortie est élevé sans plasma (50% du signal avec plasma). Si l'oxygène est présent sous forme d' O_2 en périphérie du disque, il grave le graphite alors qu'il serait inefficace pour volatiliser le bore. Dans le cadre d'une purification du silicium liquide, la concentration en radicaux oxygène et hydroxyle serait sans doute plus faible aux bords du creuset de 180mm de diamètre. L'essai visant à obtenir un profil de gravure sur une plaque de bore de 180 mm de diamètre permettra de mieux quantifier la répartition des espèces réactives, en effet seul les radicaux du plasma permettent la volatilisation du bore.

V-5. Optimisation du procédé de purification de silicium

La démarche adoptée pour optimiser le procédé s'effectue en plusieurs phases. La première consiste à maximiser la quantité d'espèces réactives provenant du plasma à la surface du silicium. Cette optimisation s'effectue par l'intermédiaire des débits et des géométries d'injection des gaz (oxygène et d'hydrogène). Ensuite l'effet de la température du silicium liquide sur la volatilisation du bore est déterminé.

V-5-1. Injection des gaz réactifs

C'est essentiellement la quantité d'oxygène admissible avant la formation de la couche de silice qui limite la vitesse de volatilisation. En ce qui concerne l'hydrogène, nécessaire à la volatilisation du bore, l'efficacité maximale est recherchée à partir de la position de l'injecteur.

V-5-1-1. Injection d'oxygène

L'étude thermodynamique et les profils de gravures nous indiquent qu'en ajoutant l'oxygène au gaz plasmagène, le débit d'oxygène serait 3 fois supérieur au débit d'oxygène dans l'injecteur avant formation de la couche de silice (0.4 l/min).

Expérimentalement l'injection d'un débit d'oxygène de l'ordre de 1.1 l/min dans le gaz plasmagène augmente la volatilisation du bore par comparaison avec un débit de 0.4 l/min dans l'injecteur, qui constitue la limite avant formation de la couche de silice. Mais l'amélioration est loin du facteur 3 ; en effet la proportion d'oxygène sous la forme radicalaire est moindre pour une injection d'oxygène dans le gaz plasmagène.

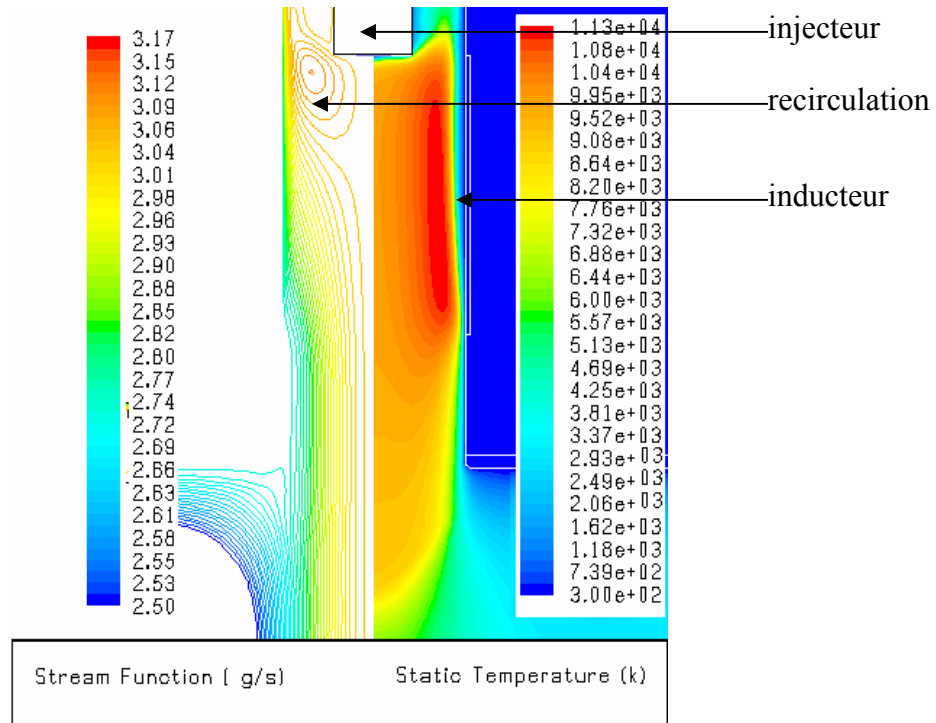
V-5-1-2. Injection d'hydrogène

Les expériences sur le graphite ont conduit à l'optimisation de l'injection d'oxygène. La suite de l'étude porte désormais sur l'injection d'hydrogène. Si l'on introduit l'hydrogène dans le gaz plasmagène, on modifie fortement le couplage du plasma. Il paraît plus judicieux d'injecter l'hydrogène dans l'injecteur : le coefficient de diffusion du gaz est élevé et il se mélangera plus rapidement dans le volume du plasma que ne le ferait l'oxygène s'il était injecté au même endroit.

L'équipe japonaise [2] a montré que la constante de volatilisation du bore évolue peu jusqu'à 30% d'hydrogène dans le plasma puis augmente d'une manière exponentielle au-delà de ce seuil (figure IV-7). Notre pilote n'a pas été conçu pour de forts ratios d'hydrogène dans le plasma. Notre objectif est de déterminer le ratio hydrogène minimal pour se situer sur le palier de la constante de réaction.

La position de l'injecteur dans la torche plasma semble un paramètre à optimiser, en effet la répartition de l'hydrogène à la surface du silicium est sans doute modifiée suivant la position de ce dernier.

Le pilote nous impose de positionner l'injecteur relativement bas dans la torche (au milieu de la troisième spire) pour éviter les recirculations (Figure V-40) qui conduiraient lors du rechargement en silicium à des projections à l'intérieur de la torche.



Pour tester l'effet de la position de l'injecteur, un traitement a été réalisé sur le même silicium avec, dans un premier temps, l'injecteur en position « basse » (au milieu de la troisième spire) pour permettre le rechargement du silicium. Puis à partir du bloc de silicium précédent, une fusion (sans rechargement) avec l'injecteur en position « haute » (au niveau de la première spire) a été réalisée en creuset de 120 mm, $P_{\text{plasma}}=33$ kW avec 0.9 l/min d' O_2 et 3.6 l/min de H_2 .

Dans nos conditions expérimentales, la position « basse » de l'injecteur semble la plus favorable : l'intensité du signal du bore est environ 15% plus élevée. Avec un injecteur en position haute, une partie de l'hydrogène est entraîné par les recirculations et va se retrouver en périphérie de la décharge, dans la zone froide ; la quantité de radicaux H^\cdot à la surface du silicium sera moins importante.

Pour clarifier l'effet de la position de l'injecteur, il serait souhaitable de travailler avec d'autres conditions expérimentales (creuset de diamètre > 200 mm, débit d'hydrogène > 5 l/min, puissance plasma > 42 kW).

Il peut exister une position optimale pour l'injecteur (juste en dessous de la recirculation ?), la détermination d'une telle position serait possible mais difficile sur notre pilote (nécessité de deux fusions sur la même charge).

Pour des diamètres de creuset élevés, les gaz réactifs doivent être répartis de manière aussi homogène que possible dans le plasma. Pour obtenir ce mélange homogène il faut injecter les gaz

réactifs le plus en amont possible du plasma. Pour ces géométries d'injection, la réactivité du plasma est moins élevée, elles nécessitent vraisemblablement une puissance plus importante. L'injection de l'hydrogène est aussi envisageable dans le gaz auxiliaire, la répartition serait sans doute plus homogène à la surface du silicium liquide. Mais une telle géométrie pose des problèmes de stabilité du plasma (forte modification du couplage).

V-5-2. Température du silicium liquide

L'objectif est de déterminer si le traitement est plus favorable avec une faible ou une forte surchauffe du silicium (les conditions plasma sont optimisées dans les deux cas).

D'après Nakamura et *al.* [2], la surchauffe du silicium favorise l'élimination du bore. Mais d'après leurs données expérimentales, il semble que la température de traitement du silicium ait été diminuée (de 1873K - 1973K à 1823K - 1873K) lors du passage de 20 à 300 kg.

V-5-2-1. Surchauffe du silicium avant traitement

Si le silicium métallurgique contient des borures, par exemple B_4C , une surchauffe du silicium avant le traitement sous gaz réactifs permettrait de les dissoudre. L'intensité initiale du signal ICP-OES du bore dans les gaz de sortie serait ainsi plus élevée.

Nous avons testé cette hypothèse au cours de l'essai PS38. Après la fusion complète du silicium dans un creuset froid garni de silice, la puissance d'induction a été augmentée à 100 kW pendant une heure. Dans ces conditions l'évaporation de silicium est très importante. Une fois cette surchauffe réalisée, la puissance d'induction creuset est fixée à 60 kW, les gaz réactifs sont alors injectés. La couche de silice à la surface du silicium se forme pour une quantité d'oxygène nettement inférieure : 0.5 l/min contre 1.2 l/min pour la même puissance d'induction creuset mais sans surchauffe avant traitement (PS37).

D'après Narushima [89], la quantité d'oxygène dissous dans le silicium liquide augmente avec la température du bain de silicium. Après la baisse de la puissance d'induction creuset, l'équilibre thermique du silicium est sans doute atteint plus rapidement que la solubilité de l'oxygène correspondant à la température de silicium pour une puissance d'induction de 60 kW. Le bain serait sursaturé en oxygène, d'où une baisse de la pression partielle d'oxygène d'équilibre pour former une couche de silice à la surface du silicium.

Du point de vue de la volatilisation du bore, une surchauffe avant traitement sous gaz réactifs n'a aucun intérêt. Elle est même défavorable en creuset silice ou lorsque le silicium contient une quantité importante d'oxygène, vu qu'il faut patienter pour introduire autant d'oxygène. Il est donc recommandé d'effectuer la fusion à une température inférieure ou égale à la température de traitement.

V-5-2-2. Effet de la température du silicium avec les mêmes conditions plasma

L'effet de la température du silicium a été brièvement caractérisé par l'équipe de Kawasaki pour deux températures, 1820 K et 1970 K, dans les mêmes conditions de gaz plasma. La constante de temps passe de 48 min à 1h50 lorsque la température passe de 1820 K à 1970 K (Figure V-41) [114]. Ces résultats expérimentaux vont dans le même sens que les données thermodynamiques discutées dans la partie étude thermodynamique (§IV-2-1-3-1).

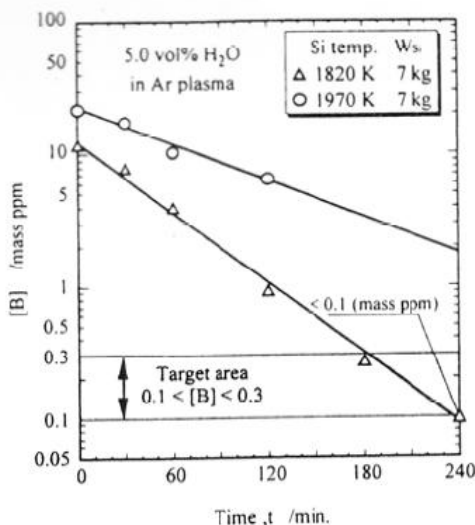


Figure V-41 Teneur en bore en fonction du temps pour des traitements avec les mêmes conditions plasma et une température de silicium différente [114].

En effectuant deux essais dans les mêmes conditions plasma (1.1 l/min d'O₂, 3.6 l/min H₂, Ar plasmagène 90 l/min) mais en modifiant la température du bain de silicium (puissance d'induction dans le creuset de 16 kW contre 30 kW). L'intensité du signal ICP du bore est plus faible lorsque la température du silicium est plus élevée. La différence entre les rapports B/Si est encore plus marquée car l'élévation de la température améliore la volatilisation du silicium (Figure V-42).

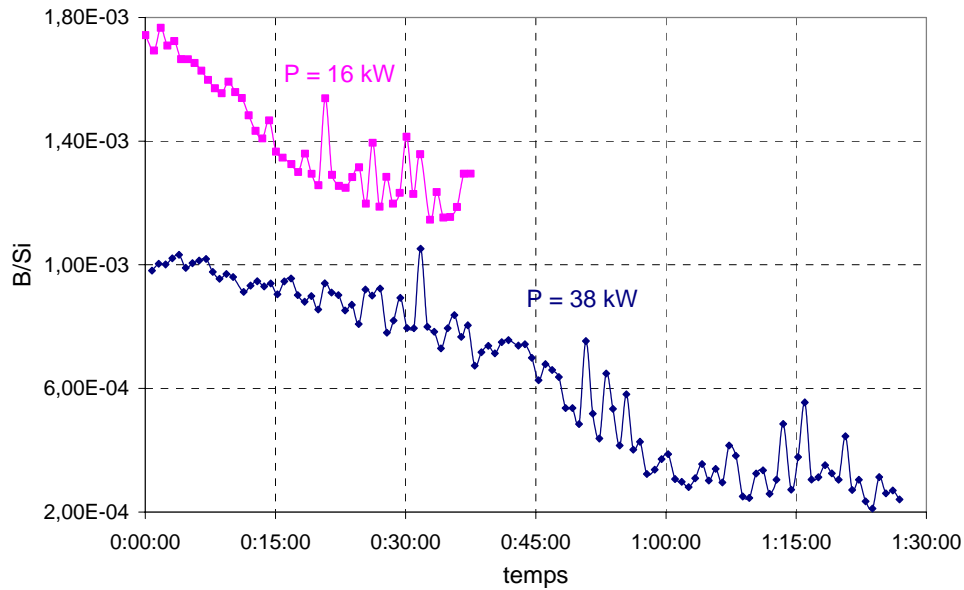


Figure V-42 Effet de la surchauffe du silicium (deux puissances d'induction creuset différentes) sur le ratio bore sur silicium dans les gaz.

Ces mesures semblent en accord avec les données de Kawasaki et notre étude thermodynamique. Néanmoins aucune mesure de température n'a pu être faite et la surchauffe du bain de silicium s'effectue en augmentant la puissance d'induction ce qui modifie la distance torche-silicium, puisque, par suite des forces électromagnétiques, la hauteur du dôme de silicium est augmentée. La mesure de la température pose de nombreuses difficultés liées à la présence du plasma et surtout à l'empoussièrément. Il n'est par ailleurs pas possible de fixer un thermocouple sur le creuset froid.

V-5-2-3. Effet de la température sur la volatilisation du bore en limite de formation de silice

Pour définir la température la plus adaptée à l'élimination du bore, nous avons effectué deux essais en se plaçant en limite de formation de la couche de silice pour deux températures différentes.

Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau V-10:

	Essai PS33	Essai PS 37
Si (charge initiale)	06-08 + 06-09	
P _{induction creuset}	45 kW	60 kW
P _{plasma}	28 kW	
Débit Ar(total)	100 l/min	
Débit O ₂	1.05 l/min	1.2 l/min
Débit H ₂	3.6 l/min	5.5 l/min
Teneur en bore (avant et après traitement)	De 8.5 à 3.5 µg/g	De 8.5 à 4.5 µg/g

Tableau V-10 Conditions opératoires des essais PS33 et PS37.

Malgré une quantité d'oxygène plus importante, la surchauffe du silicium réduit la volatilisation du bore. Ce résultat expérimental s'oppose au calcul thermodynamique (figure IV-22), qui indique qu'une hausse de la température accompagnée d'une hausse du débit d'oxygène est favorable à la volatilisation du bore. Toutefois il serait intéressant de caractériser cet effet de la température sur un silicium contenant peu d'oxygène. En effet en début de traitement la surchauffe du silicium favorise la dissolution des oxydes et silicates ce qui peut réduire le seuil d'oxygène dans le plasma avant la formation de la couche de silice.

Deux autres essais, PS30 et PS38, ont confirmé qu'une surchauffe réduit la volatilisation du bore. D'après les études de JFE Steel, la température optimale du silicium liquide pourrait se situer entre 1500 et 1600°C. Dans l'hypothèse du mécanisme réactionnel explicité au §IV-5-2, l'optimisation de la température du procédé dépend d'au moins 3 paramètres :

- la quantité d'oxygène injectable avant la formation de la couche de silice
- la concentration de complexe «B-O »
- la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide

S'il existe une température optimale de traitement supérieure à la température de fusion du silicium, la détermination de celle-ci passe nécessairement par une méthode empirique.

V-5-3. Cinétiques de volatilisation du bore

D'après les mécanismes réactionnels envisagés, l'oxygène intervient aussi à l'état dissous dans l'élimination du bore. Or le silicium métallurgique traité contient une quantité importante d'oxygène (300µg/g), et la quantité d'oxygène dans le bain est importante en début de traitement. Durant le traitement, l'oxygène présent initialement dans le bain s'évapore jusqu'à une certaine teneur qui correspond à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide. On a constaté que la couche de silice se forme pour un débit d'oxygène plus faible en début de traitement. Deux phases existent dans l'élimination du bore : un régime transitoire pouvant durer jusqu'à une heure et un régime permanent lorsque l'oxygène se trouverait entièrement sous forme dissoute dans le silicium liquide.

Dans cette partie, l'élimination du bore est étudiée en fonction de la quantité d'oxygène, dans le plasma et dans le silicium liquide. Des traitements avec différentes concentrations d'oxygène dans le plasma sont discutés.

Tous ces essais ont été réalisés avec du silicium métallurgique amélioré (UMG₂). Ce matériau présente une variabilité de composition au sein d'un même lot : la ségrégation qui conduit au matériau UMG₂ s'effectue avec une quantité de silicium variant de 60 à 80 kg, alors que nos essais se font avec des charges de 10 kg. Cela conduit à fractionner la charge initiale, avec pour résultat une composition qui dépend de la position du matériau au sein de la cloche de solidification.

Notre étude s'est focalisée sur l'évolution de la composition des gaz au cours du traitement.

V-5-3-1. Cinétique en creuset froid avec oxygène dans le flux injecteur

Les premiers essais de purification au cours des projets ARTIST (1997-2000) et « XXL » (2001-2003) avaient été effectués en introduisant l'oxygène par un injecteur à double flux. Cette géométrie d'injection procure une forte concentration d'oxygène au centre du dôme du silicium liquide, et la couche de silice se forme pour un débit d'oxygène relativement faible.

La pression partielle d'oxygène moyenne dans le plasma est environ 3 fois moins élevée que celle déterminée par calcul.

Pour des conditions de traitement voisines, on observe des phases transitoires différentes (Figure V-43).

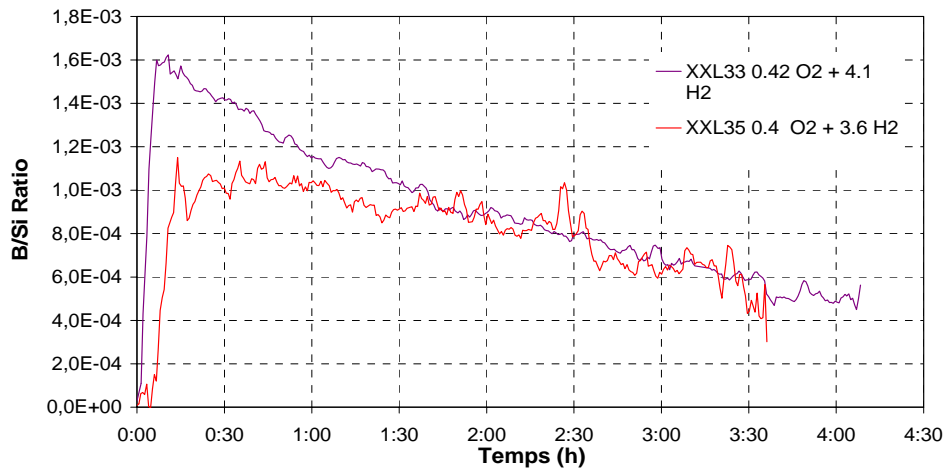


Figure V-43 Différentes cinétiques d'élimination du bore.

Dans XXL 33, il n'y a quasiment pas de phase transitoire : le rapport B/Si suit directement une cinétique d'élimination du premier ordre.

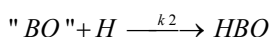
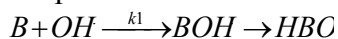
Dans XXL 35, le ratio B/Si est quasi constant pendant la première heure de traitement.

Un des paramètres identifié influençant la volatilisation du bore est la teneur en oxygène dissous dans le silicium liquide (§IV-3-2-1). Cette teneur est un paramètre mal maîtrisé puisqu'elle dépend de données variables notamment la quantité initiale d'oxygène dans le silicium et la durée de la phase de fusion.

Pour nos deux traitements, il est possible que dans un cas on ait de l'oxygène dissous dans le silicium liquide (XXL35) et que dans l'autre cas on en ait beaucoup moins (XXL33).

La présence initiale d'oxygène dissous dans le silicium réduirait la volatilisation du bore. L'apport d'oxygène par le plasma serait plus favorable à la volatilisation du bore. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- D'après les mécanismes de volatilisation du bore détaillé dans §IV-5-2



la constante de vitesse k_1 est plus élevée que k_2

- l'oxygène provenant du plasma serait plus « réactif » que l'oxygène initialement dissous dans le silicium liquide.

Il apparaît souhaitable de traiter un silicium avec peu d'oxygène dissous initialement.

V-5-3-2. Cinétique en creuset froid chemisé avec oxygène par le flux injecteur

L'essai XXL40 a été effectué avec surchauffe du silicium (50 kW d'induction creuset contre 16 kW en limite de solidification). L'évolution du rapport B/Si en fonction du temps semble en accord avec les hypothèses du paragraphe précédent. En début de traitement (jusqu'à une heure), le signal B/Si présente un palier (Figure V-44). Le rapport B/Si évolue ensuite suivant une cinétique d'élimination du premier ordre. Dans cet essai, il est aussi probable que le silicium contienne de l'oxygène dissous en début de traitement puisque la fusion en creuset garni de silice s'effectue plus rapidement (entre 1 et 2 heures). Durant la première heure de traitement plasma, une couche de silice persiste à la surface bien que le débit d'oxygène soit relativement faible. Cette couche disparaît après 1h14 de traitement alors que le débit d'oxygène est resté constant, il est probable que la quantité d'oxygène dissous est diminuée au cours du traitement. L'augmentation de l'ordre de 40% du débit d'oxygène en fin d'essai sans apparition de silice semble confirmer cette hypothèse.

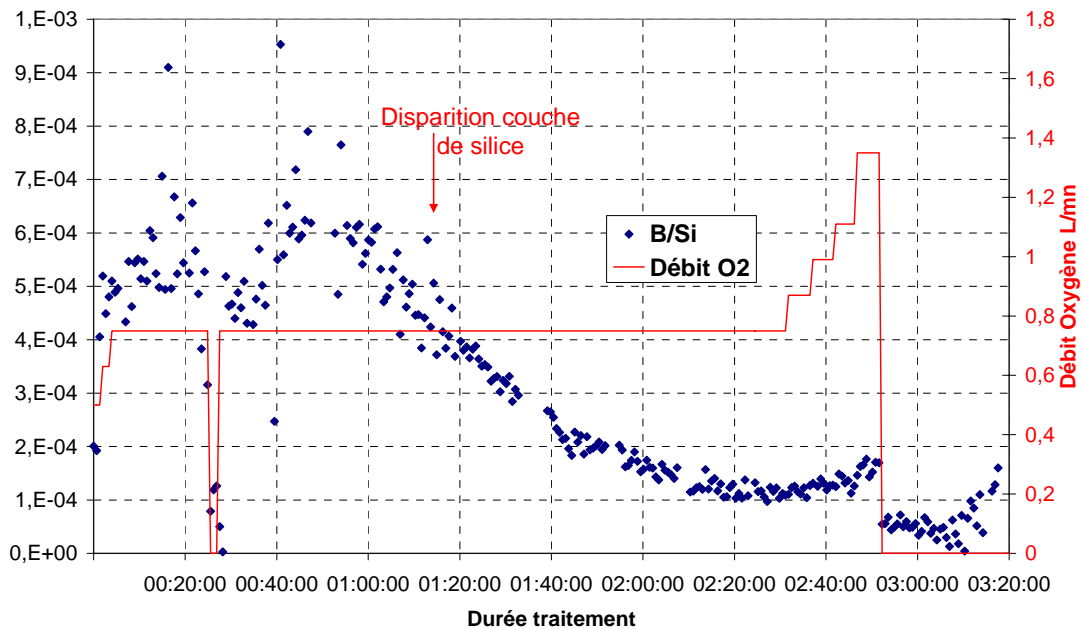


Figure V-44 Evolution du rapport B/Si pour un traitement avec surchauffe du silicium.

V-5-3-3. Creuset garni silice avec oxygène dans le flux plasmagène

En ajoutant l'oxygène au gaz plasmagène, le débit d'oxygène admissible est trois fois plus élevé. Le traitement s'effectuant dans un creuset garni silice, la fusion est nettement plus rapide ce qui laisse ici moins de temps à l'oxygène initialement présent dans le silicium pour s'évaporer. Le signal B/Si des gaz de sortie suit donc un « palier » (Figure V-45). Le signal dans les gaz de sortie (ICP-OES) n'est pas directement corrélable avec la quantité de bore évaporé puisque pour l'essai ci-dessous (PS33) entre le début et la fin du traitement l'intensité du rapport B/Si chute de 25% alors que les analyses chimiques sur le silicium après traitement montrent que la teneur en bore a été divisée par 3. Le fort taux de poussière dans les gaz provoque un encrassement de la ligne de prélèvement et rend les signaux difficilement exploitables.

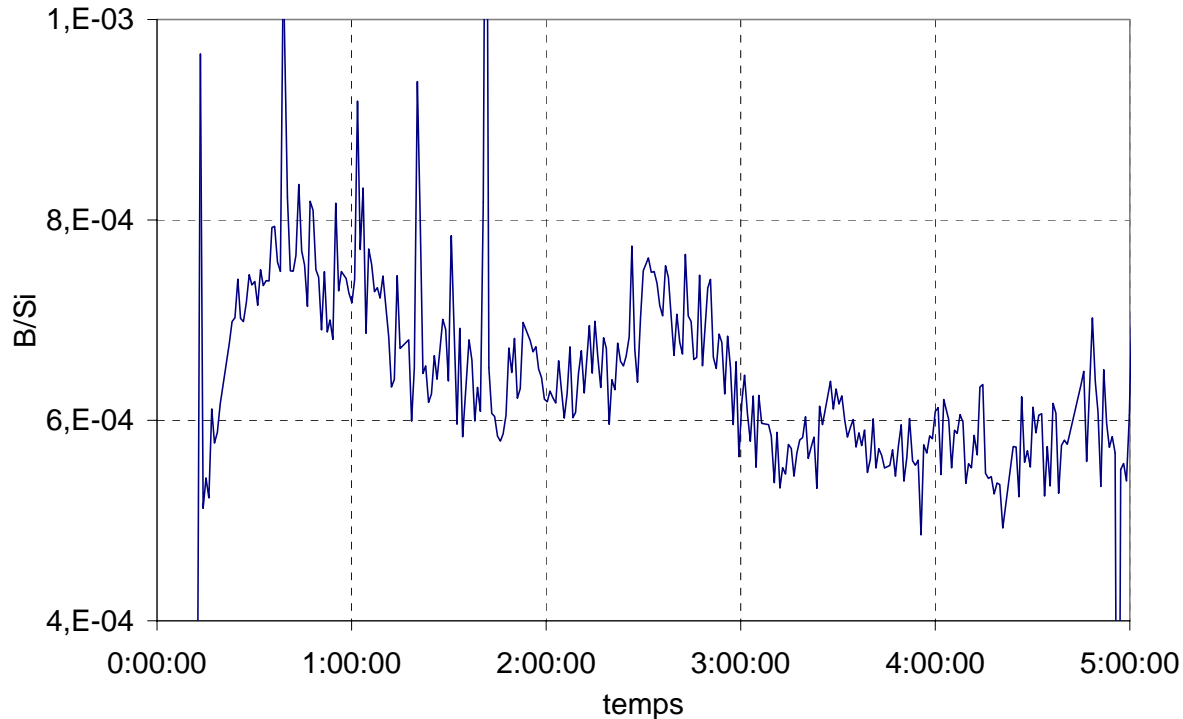


Figure V-45 Essai PS33 Evolution du rapport B/Si en fonction du temps.

V-5-4. Difficultés dans la compréhension du procédé

Nos études pour optimiser le procédé ont permis de cerner l'influence des principaux paramètres. Une volatilisation efficace du bore nécessite une bonne répartition des gaz réactifs et une forte réactivité des radicaux provenant du plasma. Ces deux critères s'opposent puisque pour obtenir des espèces très réactives il faut introduire les gaz réactifs au cœur du plasma, les espèces réactives se concentrent au centre du dôme de silicium ce qui limite le débit d'oxygène utilisable. En injectant l'oxygène dans le débit plasmagène, celui-ci est réparti de manière plus homogène à la surface d'où la possibilité d'augmenter le débit, mais les espèces sont moins réactives, puisqu'une partie du gaz passe en périphérie du plasma (zone froide).

Les analyses des gaz en ligne ont démontré le rôle de l'oxygène dissous sur la volatilisation du bore (§IV-3-2-1), de même que la possibilité d'augmenter le débit d'oxygène en fin de traitement laisse entrevoir que l'oxygène dissous peut limiter la quantité d'oxygène injectable dans le plasma.

Le rôle de l'hydrogène semble plus difficile à définir, néanmoins d'après les mécanismes réactionnels envisagés il semble qu'il faille privilégier la formation des radicaux OH^\cdot et H^\cdot . Nous ne pouvons cependant pas définir le ratio $\text{OH}^\cdot/\text{H}^\cdot$ optimal pour la purification, car la température du plasma et la diffusion des gaz réactifs sont mal connus.

V-6. Production de silicium purifié par plasma

Toutes ces études nous ont permis de définir les conditions opératoires pour purifier le silicium. Il nous reste à quantifier les améliorations sur la teneur en bore et le temps de traitement. Nous étudions 3 essais de purification sur 10 kg, l'un avec l'injection d'oxygène dans l'injecteur et les deux autres avec l'oxygène dans le gaz plasmagène.

V-6-1. Traitements plasma avec l'oxygène dans l'injecteur

Ces essais réalisés dans le cadre des projets ARTIST et XXL s'effectuaient en creuset froid, les conditions de traitement sont résumées dans le Tableau V-11.

Débit d'oxygène	0.4 à 0.5 l/min
Débit d'hydrogène	2 à 4 l/min
Puissance plasma	28 à 34 kW
Puissance creuset (froid)	80 à 120 kW
Temps de traitement	environ 4 heures

Tableau V-11 Conditions opératoires en creuset froid avec oxygène dans l'injecteur

Le silicium UMG₂ avait des caractéristiques chimiques proches du silicium utilisé actuellement. Il provenait de la même usine et les matières premières étaient quasi identiques.

Ces essais n'étaient pas reproductibles pour des conditions plasma proches, on remarquait des évolutions de la teneur en bore dans les gaz de sortie différentes (Figure V-43).

	UMG ₂	UMG ₂ plasma
Teneur en bore (µg/g)	7 ± 2	3 à 3.5
Quantité de silicium (kg)	10	9.8

Tableau V-12 Teneur en bore dans le silicium (projet XXL)

La concentration en bore diminue de manière significative après un traitement plasma de 4 heures avec 0.4 l/min d'oxygène dans l'injecteur. La teneur en bore UMG₂ plasma est la valeur moyenne sur la dizaine d'essais effectués.

V-6-2. Traitements plasma avec l'oxygène dans le gaz plasmagène

L'injection de l'oxygène est le principal changement effectué par rapport au silicium produit dans le projet XXL. Néanmoins quelques autres modifications ont été apportées à l'installation et au protocole expérimental :

- Le creuset froid a été garni de silice pour faciliter la fusion du silicium.
- Les gaz sont confinés à la surface du silicium à l'aide d'un déflecteur de silice positionnée au dessus du silicium liquide. Cette plaque limite les dépôts de suies.
- La puissance d'induction est limitée pendant la fusion pour pouvoir introduire le maximum d'oxygène dans le plasma dès le début du traitement à l'oxygène.

V-6-2-1. Purification sur un silicium UMG₂ standard

Pour valider l'effet de l'injection de l'oxygène dans le gaz plasmagène, du silicium UMG₂ avec une teneur en bore standard est traité. Le traitement s'effectue sur une durée de 4h à 5h. Les conditions du traitement sont résumées dans le Tableau V-13.

Débit d'oxygène	1.05 l/min
Débit d'hydrogène	3.6 l/min
Puissance plasma	28 kW
Puissance creuset (garni)	45 kW
Temps de traitement	4 à 5 heures

Tableau V-13 Conditions opératoires des traitements plasma PS 30 et 33.

Malgré le débit d'oxygène 2.5 fois plus élevé, la teneur en bore après traitement est proche du silicium «XXL» (Tableau V-14). Comme pour l'oxydation du graphite, l'oxygène est moins réactif dans le gaz plasmagène que dans l'injecteur.

	UMG ₂ (06-05+06-06)	UMG ₂ plasma PS30 (bas lingot)	UMG ₂ (06-08+06-09)	UMG ₂ plasma PS33 (bas lingot)
Teneur en B (µg/g)	7.3 ±2	3.5 ± 1.7	8.5 ±2	3.5 ± 1.7

Tableau V-14 Teneur en bore avant et après traitement avec injection d'oxygène dans le gaz plasmagène.

Les analyses chimiques sur le silicium UMG₂ plasma sont entachées d'une grande incertitude car elles ont été faites avant la validation complète de la méthode d'analyse. Lorsque les analyses sont réalisées dans de bonnes conditions par ICP-OES, sur un « même » silicium l'incertitude est de l'ordre de 0.1µg/g.

V-6-2-2. Purification sur un silicium UMG₂ à faible teneur en bore

L'objectif de ces essais était la validation technique du procédé : il s'agissait d'obtenir un silicium avec la teneur en bore la plus basse possible. Le silicium contient une faible teneur en bore avec une teneur assez faible en phosphore, UMG₂ 3592 S1 (Tableau V-15).

	B (µg/g)	P (µg/g)
1 ^{er} prélèvement	5,4	6,6
2 ^{ème} prélèvement	6,8	7,2
3 ^{ème} prélèvement	9,6	8,8

Tableau V-15 Teneur initiale en bore et phosphore du lot UMG₂ 3592 S1

Bien que le bore ait un coefficient de partage de 0.8, les analyses chimiques de bore sur un même lot de silicium UMG₂ présentent une grande dispersion (Tableau V-15). Cette dispersion n'est pas due à l'analyse chimique par ICP-OES car sur le matériau purifié par plasma à une position de lingot donnée la dispersion des mesures est de l'ordre de 0.1 µg/g. Ces analyses semblent indiquer une ségrégation ou plutôt un entraînement du bore (§VI-1-3).

Concernant les conditions de traitements plasma (Tableau V-16), la puissance plasma appliquée est supérieure (techniquement nous sommes limités par des risques de claquages, qui entraînent une extinction du plasma), le débit d'hydrogène est aussi plus élevé (on le limite aussi pour des raisons de sécurité).

Débit d'oxygène	1.1 l/min
Débit d'hydrogène	5.5 l/min
Puissance plasma	31 kW
Puissance creuset (garni)	45 kW
Temps de traitement	4 h 30

Tableau V-16 Conditions opératoires des traitements plasma PS39 et PS40 (avec UMG₂ 3592 S1).

L'intensité du signal ICP-OES de bore dans les gaz de sortie est de l'ordre de 15% plus élevée pour les traitements PS 39 et 40 comparé aux traitements PS30 et 33, alors que la teneur en bore dans le silicium UMG₂ 3592 S1 est plus faible. Les analyses chimiques sur le matériau purifié confirment la meilleure efficacité du traitement (Tableau V-17).

	UMG ₂ (3592-S1)	UMG _{2 plasma} PS39 (bas lingot)	UMG ₂ (3592-S1)	UMG _{2 plasma} PS40 (bas lingot)
Teneur en B (µg/g)	7 ± 2	1.6 ± 0.1	7 ± 2	1.5 ± 0.1

Tableau V-17 Teneur en bore avant et après traitement avec injection d'oxygène dans le gaz plasmagène et 5.5 l/min d'hydrogène.

La concentration en bore du silicium traité (PS39 et PS40) est deux fois plus faible que celle du silicium traité lors des essais PS30 et PS33. L'élévation du débit d'hydrogène semble être la principale amélioration entre ces essais, la hausse de la puissance plasma semble trop faible pour expliquer à elle seule cette nette amélioration.

La teneur en bore du silicium purifié (PS39 et PS40) est très proche des concentrations acceptables par l'industrie photovoltaïque. L'introduction de l'oxygène dans le gaz plasmagène couplée à une hausse du débit d'hydrogène et de la puissance plasma est la voie dans laquelle se dirigent les recherches sur le pilote PHOTOSIL.

Conclusion

Un brassage électromagnétique efficace est nécessaire pour le procédé puisqu'en plus de favoriser la diffusion des impuretés à la surface du silicium liquide, il permet le contrôle de la température de surface du silicium qui est un paramètre clé de l'élimination du bore. L'effet des principaux paramètres influençant le brassage a été quantifié via un modèle numérique. Mais dans notre étude la température du silicium est évaluée assez grossièrement, et la température du silicium dépend de la puissance d'induction qui est un paramètre essentiel pour l'efficacité du brassage.

Le silicium métallurgique contient de l'oxygène qui s'évapore sous forme de SiO , lorsque celui-ci diffuse vers la surface du silicium. En prolongeant la phase de fusion du silicium sous plasma, on peut désoxygéner le silicium : le signal ICP des gaz de sortie évolue suivant un palier puis une cinétique du premier ordre. En émettant l'hypothèse que cette cinétique du premier ordre corresponde au temps mis par l'oxygène pour diffuser à la surface du silicium, on peut déduire une constante de « brassage » de l'ordre de 7 min. Dans les conditions de notre procédé, le brassage ne semble pas être l'étape limitante.

L'apport du brassage sur le procédé a été observé pour des conditions extrêmes, lorsque la puissance d'induction du creuset est coupée. L'élévation de la température de surface du silicium est observée de manière indirecte.

Les essais sur le graphite ont apporté des résultats sur la réactivité et la répartition des espèces à la surface d'un cylindre de graphite. Ces essais ont permis de définir ou de confirmer dans quel sens devaient évoluer certains paramètres du procédé (géométrie d'injection, puissance plasma, distance torche-plasma). Grâce à ces essais, la validation du modèle numérique (plasma Ar/O_2) devrait être réalisée prochainement. Un tel modèle servirait à l'optimisation poussée du procédé notamment sur des paramètres « torche » difficilement accessibles expérimentalement (distance tube intermédiaire-cage froide, longueur du tube intermédiaire), d'autre part des calculs donneraient les différents débits de gaz (auxiliaire, injecteur, plasmagène) optimaux pour obtenir une répartition d'oxygène homogène.

Dans le cadre de la purification du silicium en bore, les principaux paramètres du procédé (débits de gaz réactifs, température ...) ont été l'objet d'études en vue de la compréhension et l'optimisation du procédé. L'introduction de l'oxygène dans le gaz plasmagène a permis de multiplier par environ 3 le débit d'oxygène avant formation de la couche de silice par comparaison avec l'introduction dans l'injecteur. L'introduction du débit d'hydrogène dans l'injecteur à différentes positions a mis en évidence le rôle des recirculations sur la réactivité des espèces. Une introduction de l'hydrogène en aval des recirculations permet d'obtenir des espèces plus réactives à la surface. La surchauffe du silicium liquide est défavorable à la volatilisation du bore pour les mêmes conditions plasma. La surchauffe permet d'augmenter le débit d'oxygène dans le plasma, mais nos expériences portent à croire que ces conditions restent défavorables par comparaison à un traitement avec moins d'oxygène mais à une température du silicium plus basse. Néanmoins, pour ces essais, l'effet de la concentration initiale en oxygène n'a pas été pris en compte, or ce paramètre semble affecter la cinétique de volatilisation du bore.

Les hypothèses établies lors de notre étude thermodynamique nous ont permis de discuter des cinétiques de volatilisations observées pour différentes conditions expérimentales. L'oxygène

dissous semble un paramètre important puisqu'il jouerait à la fois sur la volatilisation et la quantité d'oxygène admissible par le silicium. Le bore se volatilise sous forme de HBO suivant deux mécanismes différents, il apparaît difficile déterminer les constantes de ces deux réactions.

Nos études ont abouties à la définition de la température de traitement du silicium liquide ainsi qu'au mode d'introduction de l'oxygène (dans le gaz plasmagène). Des traitements de 4 à 5 heures à l'échelle de 10 kg, nous ont permis de quantifier les améliorations apportées sur la teneur en bore du silicium purifié bien que ces essais soient réalisés à partir de lots de silicium UMG₂ différents. L'oxygène est nettement moins réactif lorsqu'il est introduit dans le gaz plasmagène, cependant la volatilisation du bore est légèrement meilleure par rapport l'introduction par l'injecteur. En augmentant le débit d'hydrogène à 5.5 l/min, la cinétique de volatilisation du bore s'améliore nettement et le silicium purifié contient une teneur en bore acceptable par les applications photovoltaïque (1.5µg/g).

L'introduction de l'oxygène dans le gaz plasmagène est indispensable pour traiter des grosses quantités de silicium. En injectant l'oxygène dans le gaz plasmagène, il apparaît nécessaire de travailler à des puissances plasma plus élevées. D'autre part comme l'oxygène est réparti d'une manière plus homogène, il semble qu'il faille augmenter le débit d'hydrogène pour augmenter sa concentration en périphérie du plasma.

Même si l'évolution de tous les paramètres n'a pas été clairement quantifiée, l'effet des principaux paramètres sur la volatilisation du bore a été observé. De nombreux aspects du procédé restent à éclaircir :

- L'effet de la distance plasma-torche sur la volatilisation du bore avec l'introduction de l'oxygène dans le gaz plasmagène
- La température à la surface du silicium liquide
- L'effet d'une surchauffe du silicium liquide sur la volatilisation du bore lorsque le silicium ne contient plus d'oxygène dissous.

Chapitre VI : Caractérisations du silicium purifié

Ce chapitre porte sur les résultats des caractérisations chimiques, optiques et électriques des plaquettes issues du lingot de silicium purifié par plasma et cristallisé au sein du laboratoire, lingot référencé ASX17.

Les plaquettes de silicium multicristallin issues de ce lingot présentent une bonne qualité cristallographique, des grains de 4 à 5 mm de diamètre et une faible densité de dislocations ($< 10^4 \text{ cm}^{-2}$).

Dans la partie analyse chimique, les différentes techniques d'analyses employées nous permettent de caractériser notre silicium et d'évaluer une possible ségrégation des impuretés aux joints de grains.

Dans la partie électrique, l'influence de l'effet getter est caractérisée, différentes plaquettes sont traitées sans aucun getter, d'uniquement un getter phosphore ou un getter Al-Si d'une durée variable.

VI-1. Caractérisations chimiques

VI-1-1. Analyses chimiques

Les analyses chimiques sont réalisées par différentes techniques d'analyses (décrites en annexes) pour déterminer les teneurs des différentes impuretés. La comparaison de ces techniques d'analyses (ICP-OES, SIMS, HR-GDMS, FTIR) ainsi que des attaques acides sélectives nous permettent d'évaluer une possible ségrégation des impuretés aux joints de grains. Dans le silicium multicristallin, les impuretés ne sont pas réparties de manière homogène dans le matériau (ségrégation aux joints de grains). Pour comparer différentes techniques d'analyses, il faut préciser la taille d'échantillon concernée par l'analyse.

La SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry) analyse une surface de solide de l'ordre de 250 μm de diamètre ; cela correspond à une analyse intra grain. La GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) se pratique sur une surface dont le diamètre peut atteindre 10 mm. Ces deux techniques sont des analyses locales, de surface.

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) se pratique sur des solutions. Les prises d'essais pour la mise en solution varient suivant les laboratoires qui la mettent en œuvre de 0,5 à 2 g. Les analyses de gaz IGA : Instrumental Gas Analysis se pratiquent également sur des prises d'échantillon de l'ordre du gramme. Après chauffage à haute température, et combustion dans le cas du carbone, l'analyse se fait par spectrométrie infrarouge. Ces dernières techniques sont des analyses en volume.

Des divergences de résultats entre techniques de surface et techniques de volumes sont donc possibles sans obligatoirement impliquer des erreurs.

Ces deux groupes de techniques sont des techniques élémentaires, qui dosent la totalité d'un élément quelle que soit sa forme chimique. La FTIR, en revanche, détecte les liaisons chimiques à l'état solide. Elle a été utilisée ici pour doser l'oxygène interstitiel.

VI-1-1-1. Silicium cristallisé ASX17

Le silicium issu de l'essai PS39 est cristallisé dans un creuset en quartz dans un four Cyberstar. Le lingot nommé ASX17 a été découpé par Photowatt en 51 plaquettes numérotées de bas en haut. La numérotation des plaquettes a été effectuée après le retrait par Photowatt d'une plaquette sur trois pour réaliser des cellules photovoltaïques.

Les résultats des analyses présentent une certaine dispersion, nous essayerons de discuter par la suite de l'écart de ces résultats en fonction des différentes techniques d'analyses.

Analyses par ICP OES

Ces analyses ont été pratiquées soit par le laboratoire central d'analyse de FerroPem (LCA), soit par le service Central d'Analyse du CNRS, à Solaize (SCA).

Des analyses ont été réalisées à la fois sur les croûtes (bords de lingot) et sur les plaquettes. Pour notre étude, on s'intéresse essentiellement aux analyses des plaquettes, car il n'y a pas de contamination apportée par le broyage, les plaquettes étant dissoutes dans l'acide (HF/HNO₃).

ASX17 _{bas}	Echantillon 1	Echantillon 2
B (μg/g) (at.cm ⁻³)	2.4 3,1.10 ¹⁷	3.5 4,5.10 ¹⁷
P (μg/g) (at.cm ⁻³)	2.8 1,3.10 ¹⁷	3.2 1,5.10 ¹⁷
Fe (μg/g) (at.cm ⁻³)	2.2 5.10 ¹⁶	1.5 4.10 ¹⁶
Al (μg/g) (at.cm ⁻³)	2.9 1,5.10 ¹⁷	2.9 1,5.10 ¹⁷

Tableau VI-1 Teneur en bore, phosphore, aluminium et fer sur une plaquette du bas du lingot

Analyses par SIMS

Très utilisée pour mesurer les concentrations en impuretés dans le silicium solaire et électronique, cette technique peut mesurer des concentrations intragranulaires ou dans un joint de grains si on se localise dessus. Elle est particulièrement adaptée à la détection du bore (limite de détection 5.10¹⁵ at.cm⁻³), et elle est aussi très sensible à l'aluminium (limite de détection 5.10¹⁴ at.cm⁻³), malheureusement la mesure du phosphore est perturbée par une interférence due à ³⁰SiH (³¹P) (limite de détection 10¹⁷ at.cm⁻³). L'analyse des impuretés métalliques est souvent confrontée aux faibles concentrations de ces impuretés qui sont inférieures à la limite de détection. Cela est dû aux très faibles coefficients de ségrégation, ces impuretés ont tendance à s'accumuler dans le haut du lingot.

Echantillon	B	Al	Fe	Ti	Cu	Cr
Plaquette 3 ($\mu\text{g/g}$) (at.cm^{-3})	0.85 $1,1.10^{17}$	0.012 6.10^{14}	< 1.6 < 4.10^{16}	< 0.25 < $7.5.10^{15}$	< 0.45 < 10^{16}	< 0.11 < 3.10^{15}
Plaquette 14($\mu\text{g/g}$) (at.cm^{-3})	0.5 7.10^{16}	0.014 7.10^{14}				
Plaquette 25($\mu\text{g/g}$) (at.cm^{-3})	0.85 $1,1.10^{17}$	0.018 9.10^{14}				
Plaquette 50($\mu\text{g/g}$) (at.cm^{-3})	0.7 9.10^{16}	0.02 10^{15}				

Tableau VI-2 Analyse SIMS des plaquettes du lingot ASX17 à l'INSA de Lyon.

Analyses par GDMS

Elles ont été pratiquées, à la demande du CEA, par la société Shiva.

Echantillon	B	Al	P	Fe	Zn	Ti
Plaquette 2 ($\mu\text{g/g}$) (at.cm^{-3})	2 $2,6.10^{17}$	0.76 4.10^{16}	3.3 $1,8.10^{17}$	<0.05 < 1.10^{15}	0.21 $4,5.10^{15}$	<0.005
Plaquette 2'($\mu\text{g/g}$) (at.cm^{-3})	2 $2,6.10^{17}$	0.36 $1,9.10^{16}$	2 $1,1.10^{17}$	<0.05 < 1.10^{15}	0.67 $1,4.10^{16}$	<0.005

Tableau VI-3 Analyse GDMS de la plaquette 2 du lingot ASX17

L'échantillon présente des quantités relativement importantes d'aluminium et de zinc.

La FTIR

Après polissage et nettoyage des échantillons, la concentration en oxygène interstitiel a pu être déterminée par spectroscopie infrarouge en transmission dans les échantillons ASX 17, elle se situe entre 4 et $6.10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ suivant les échantillons, ces valeurs sont inférieures à la limite de solubilité expérimentale à température ambiante ($\sim 7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Analyses par IGA

Les analyses effectuées par la société Shiva donnent une concentration d'oxygène total de l'ordre de $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est inférieure à celle d'un lingot de silicium électronique cristallisé dans les mêmes conditions (ASX19). Il semble qu'au cours de la cristallisation la contamination par le creuset joue un rôle majeur sur la teneur en oxygène du silicium.

VI-1-1-2. Comparaisons des différentes analyses

D'après les analyses chimiques du bore dans le silicium UMG₂ avant traitement plasma et dans le matériau traité (PS39), la concentration en bore passe d'environ 7 $\mu\text{g/g}$ à 1.6 $\mu\text{g/g}$. Un traitement d'une durée de 4h30 sur 10 kg de silicium divise par environ quatre la concentration en bore. La teneur en bore est plus élevée dans le lingot cristallisé ASX17 que dans le lingot solidifié PS39 car le lingot ASX17 a été cristallisé à partir des deux tiers de la partie supérieure du lingot PS39.

Le phosphore ségrège au cours des différentes étapes de solidification et s'accumule en haut de lingot, la concentration passe d'environ 7.5 à 4.8 $\mu\text{g/g}$. La ségrégation du phosphore reste

toutefois inférieure à la ségrégation « théorique de type Scheil », obtenue avec le coefficient de ségrégation du phosphore 0.35.

La GDMS détecte du zinc, la présence de cette impureté paraît néanmoins suspecte vu son coefficient de ségrégation très faible ($k=10^{-5}$), d'autre part le zinc ne fait pas partie des principales impuretés du silicium métallurgique. Mais comme la teneur est relativement faible, une contamination reste possible. La présence de zinc ne semble pas critique car ce dernier s'évapore au cours des traitements thermiques.

La SIMS détecte une concentration en aluminium d'environ 0.02 $\mu\text{g/g}$, il s'agit de l'aluminium dissous dans le silicium. Les concentrations plus élevées obtenues par ICP-OES et HR-GDMS indiquent que la majeure partie de cette impureté ségrège aux joints de grains.

Le fer semble principalement présent aux joints de grains dans notre silicium multicristallin car il est indétectable par SIMS et GDMS, seul l'ICP-OES le détecte.

La concentration en bore mesurée par SIMS est 2 à 3 fois plus faible que celle mesurée par ICP-OES. Il y aurait donc une ségrégation du bore aux joints de grains. Cette ségrégation bien que surprenante a déjà été observée par Pizzini [115]. D'autre part les analyses chimiques du bore effectuées par ICP par FerroPem [63] sur du silicium métallurgique se révèlent toujours de l'ordre de 30% supérieures à celles effectuées par SIMS.

Si le bore ségrège aux joints de grains, une ségrégation du phosphore est aussi envisagée, en effet la concentration en phosphore en bas de lingot obtenue par ICP OES ($1.4 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$) est supérieure à la concentration du bore obtenue par SIMS ($10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$), or la conductivité du lingot est entièrement de type p jusqu'au deux tiers de la hauteur du lingot, il existerait donc une forte proportion de phosphore inactif électriquement (possibilité de complexes, précipités ou ségrégation aux joints de grains).

VI-1-2. Analyse des joints de grain

Pour vérifier l'hypothèse de phénomènes de ségrégation ou d'entraînement d'impuretés aux joints de grain, des attaques chimiques spécifiques suivies d'analyse par ICP ont été réalisées au laboratoire central d'analyse du CNRS à Solaize.

Dans un premier temps une attaque par HCl seul est réalisée. Cette attaque laisse intact le silicium. Les produits d'attaques ne peuvent donc provenir que de joints de grain ou d'inclusions, sans toutefois garantir que la totalité du joint de grain soit dissoute. Dans une deuxième étape il est procédé à une attaque classique HF + HNO₃, qui dissout la totalité de l'échantillon restant.

Les prises d'échantillon sont de 1,5 à 2 g sur une plaquette provenant du bas du lingot ASX17. Après pesée (à 10 μg près) un quart de plaquette est plongé dans 5 ml d'acide chlorhydrique 30% Suprapur (Al et B < 100 ppt, Fe < 500 ppt) à température ambiante pendant 24 heures.

Après dilution à 25 ml à l'eau permutée, la solution est analysée (tableau VI-4). La réalisation de blancs permet de s'affranchir d'éventuels artéfacts.

			B	P	Al	Fe	Si
échantillon	Essai	Masse de Si (g)	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
ASX17	1	1.91022	0.3	0.1	0.3	1.7	0.4
bas lingot	2	1.72339	0.3	0.1	0.2	0.9	0.4

Tableau VI-4 : Teneur des impuretés à partir de l'attaque par HCl.

			B	P	Al	Fe
échantillon	Essai	Masse de Si (g)	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
ASX17 bas	1	1.91022	2.1	2.7	2.6	0.5
lingot	2	1.72339	3.2	3.1	2.7	0.6

Tableau VI-5 : Teneur des impuretés à partir de l'attaque par HF/HNO₃

A partir de ces données il est possible de déduire la proportion d'impuretés présentes dans les joints de grain. Il s'agit d'une estimation par défaut puisqu'on ne peut pas être certain que la totalité du contenu du joint de grain ait été dissoute.

			B k=0.8	P k=0.35	Al k=0.002	Fe k=8.10 ⁻⁶
échantillon	Essai	Masse de Si en g	%	%	%	%
ASX17 bas	1	1.91022	13	4	10	77
lingot	2	1.72339	9	3	7	60

Tableau VI-6 : fraction d'impuretés présente aux joints de grains

L'attaque à l'acide chlorhydrique d'une plaquette révèle que 60 à 77 % du fer est présent aux joints de grains. Ce taux d'efficacité paraît élevé car le fer est vraisemblablement présent sous la forme de nano-précipités de Si₂Fe et Fe₂O₃ [116] or l'acide chlorhydrique est peu efficace pour solubiliser le Si₂Fe.

En revanche pour les autres impuretés, les fractions sont probablement sous estimées. D'après les coefficients de ségrégation respectifs des différentes impuretés, la fraction d'impureté aux joints de grains devrait varier comme l'inverse du coefficient de ségrégation. Contrairement à ce que suggèrent les coefficients de ségrégation, il semblerait que le bore ségrège mieux que l'aluminium alors que les analyses SIMS, GDMS et ICP-OES montrent que l'aluminium serait présent en grande partie aux joints de grains. On est donc amené à penser que le bore serait entraîné aux joints de grain sous une forme liée comme par exemple B₄C. De la même façon l'aluminium pourrait être présent aux joints de grain sous une forme pas forcément totalement solubilisés par une attaque HCl. L'acide sulfurique serait plus adapté à cette dissolution [50].

Ces essais ont mis clairement en évidence la ségrégation du fer et du bore aux joints de grains. Pour obtenir des informations plus précises sur le ratio de bore présent aux joints de grains, on peut imaginer d'utiliser l'ablation laser couplée à l'ICP (LA-ICP-OES). L'analyse peut être très localisée (diamètre de faisceau de 4 µm), on peut analyser séparément les grains et les zones de joints de grains. Actuellement nous n'avons procédé qu'à une phase de test de cette méthode au SCA ; les résultats préliminaires semblent encourageants.

VI-1-3. Ségrégation du bore aux joints de grains

Une hypothèse qui expliquerait la présence de bore aux joints de grains dans notre lingot de silicium multicristallin serait la présence de carbone. En effet comme l'a démontré Pizzini [115] par des analyses SIMS (figure VI-1), il y a un phénomène de co-ségrégation (ou co-diffusion) du bore avec l'oxygène aux joints de grains lorsque du carbone est présent en grande quantité dans le silicium multicristallin. Le signal SIMS de l'oxygène semble lié au signal du bore puisque lorsque ce dernier augmente d'un facteur 1000 sur quelques microns, on remarque aussi un pic sur le signal de l'oxygène. Ces pics d'intensité semblent correspondre au passage d'un joint de grains. Le spot de la SIMS est large comparé à la largeur des joints de grains. Les analyses précédentes semblent confirmer les mesures réalisées par le laboratoire central d'analyses de Solaize, qui trouve au moins 13% du bore total dans les joints de grains. Cette fraction est significative, bien qu'elle ne corresponde pas à la différence entre les analyses ICP OES et SIMS. L'acide chlorhydrique pourrait ne pas dissoudre la totalité du bore présent aux joints de grains.

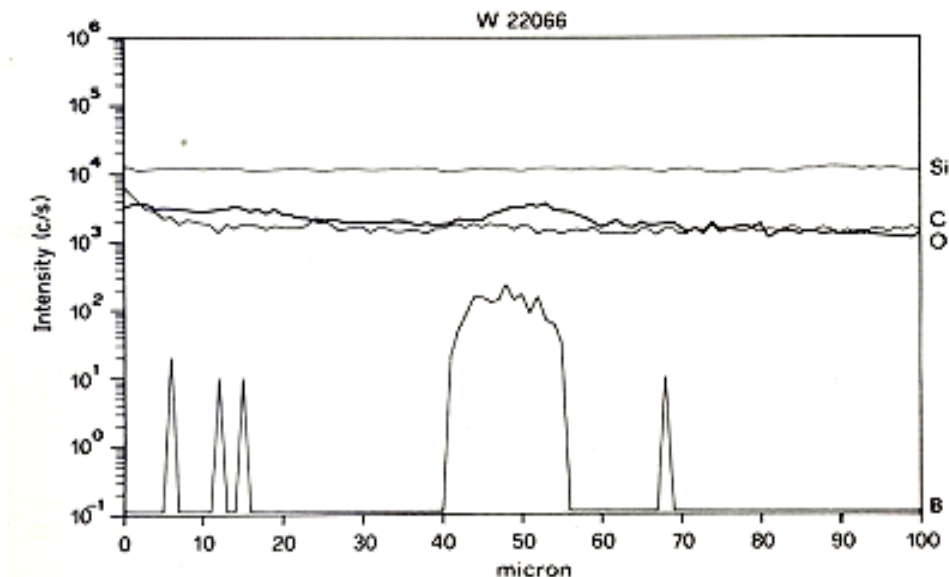


Figure VI-1 : Profils SIMS de B, C et O dans du silicium multicristallin d'après S.Pizzini [101].

Dans le cas du silicium métallurgique, Angl  zio [63] a observé l'association du bore et du carbone dans un précipité intergranulaire. La taille du précipité analysé avoisine les 10   m.

VI-2. Caractérisation optique

Dans le but d'essayer d'identifier la nature des centres recombinants qui dégradent les propriétés électriques, le matériau a été examiné par microscopie électronique à transmission. Pour cela, nous avons prélevé des échantillons dans une plaquette du haut du lingot, partie du lingot qui à cause des phénomènes de ségrégation doit contenir les plus grandes concentrations d'impuretés. Deux lames de microscopie ($15\mu\text{m} \times 4\mu\text{m} \times 0.1\mu\text{m}$ d'épaisseur) ont été réalisées grâce à la technique FIB (Focussed Ion Beam), l'une a été prélevée dans un grain, l'autre était traversée par un joint de grain.

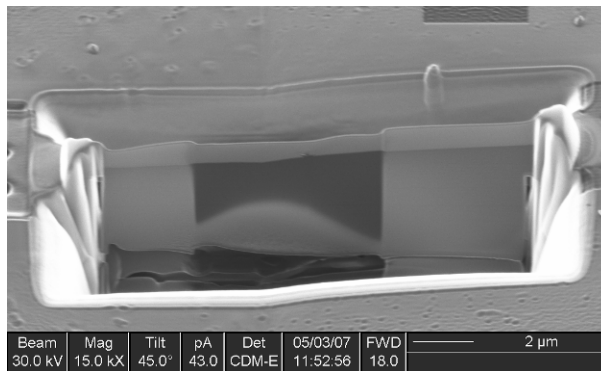


Figure VI-2 : Lame de microscopie réalisée grâce à la technique FIB

Les études ont été faites au Centre de Microscopie Electronique (CP2M) du Centre de St Jérôme de l'Université Paul Cézanne grâce à un microscope JEOL 2010 haute résolution (1.8 \AA) avec une taille de sonde de 1 nm. Il faut souligner que la technique ne permet pas de détecter de solutions solides, de plus, si les précipités sont très petits (taille inférieure à 3 nm) et/ou peu nombreux, ils ne seront pas détectés : il faut environ 1% en volume de précipités pour pouvoir les détecter.

La première lame non découpée intentionnellement autour d'un joint de grain était traversée en profondeur par un sous-joint. En travaillant suivant trois axes de zones différents, aucun précipité n'a été observé aussi bien le long du sous-joint que dans le grain. Les diagrammes de diffraction suivant trois axes de zone différents montrent en plus du diagramme du silicium des anneaux de diffraction qui pourraient être liés à la présence d'un très grand nombre de petits précipités de taille inférieure à 3 nm. Après étude plus approfondie des diagrammes, une correspondance pourrait être trouvée avec la phase Al_4Si ; cependant ce précipité semble peu probable.

La présence de tels anneaux de diffraction a déjà été observée sur du silicium de qualité électronique. Ces anneaux pourraient être liés à la présence de microprécipités de type SiO_x (c'est notamment le cas dans le silicium Cz) puisque notre matériau contient une quantité d'oxygène relativement élevée.

L'étude de la seconde lame traversée en son milieu par un joint de grain ne détecte aucun précipité, aussi bien le long du joint que dans le grain. Dans ce cas là aussi, des anneaux de diffraction sont observés. Ces anneaux pourraient être liés à une re-déposition de silicium lors de

l'attaque par les ions gallium qui sert à découper la lame par le FIB. En effet, si l'on se place sur une zone où il y a eu re-déposition de silicium on obtient les mêmes anneaux.

Au cours de cette étude, il n'a pas été possible de mettre en évidence de précipités dans le matériau ASX 17, que ce soit dans les grains ou le long des joints de grains. Toutefois, cela n'exclut pas leur présence car la technique FIB est extrêmement localisée et la quantité d'échantillons examinés est petite. Comme la préparation des échantillons est très longue et surtout très délicate, il ne nous a pas été possible d'approfondir cette investigation.

VI-3. Caractérisations électriques

VI-3-1. Basculement du lingot du type p vers le type n

Comme la purification par plasma est inefficace pour volatiliser le phosphore, le silicium cristallisé par la voie « Photosil » est plus ou moins compensé. La teneur en phosphore du silicium UMG₂ détermine la teneur en bore que l'on veut obtenir après purification par plasma. Afin que le matériau cristallisé soit toujours de type p, la concentration en bore doit être supérieure à celle de phosphore sur la plus grande hauteur de lingot possible. Au cours de la cristallisation on observe un basculement de la conductivité du silicium du type P vers le type N, le phosphore ségrège mieux que le bore (coefficient de partage de 0.35 contre 0.8) (figure VI-3). Grâce à la relation de Scheil, on peut calculer la teneur en bore optimale du silicium purifié par plasma pour obtenir un faible dopage et une fraction de lingot utilisable importante. Ce calcul a été fait avec la teneur minimale en phosphore dans le silicium UMG₂ qui est de 5 µg/g.

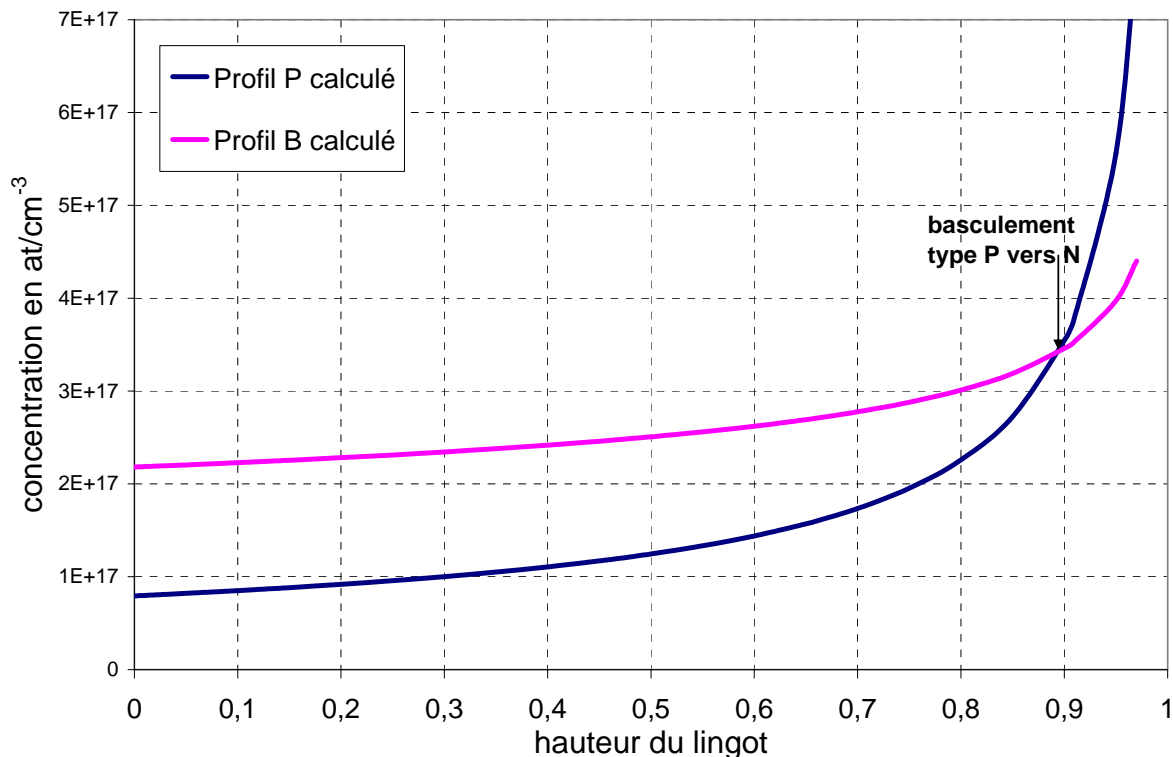


Figure VI-3 Profils de concentration du B et P (« charge » avec [B]=2.1 µg/g et [P]=5 µg/g).

Le silicium purifié PS39 a des caractéristiques très proches du silicium défini par le calcul ci-dessus. En prenant les deux tiers supérieurs du lingot PS39, le silicium a une concentration en bore de 2.1 µg/g et une concentration en phosphore de 6 µg/g, ce silicium est de type n avant cristallisation. Le sommet du lingot PS39 est exclu car il contient des concentrations très élevées en impuretés métalliques.

Contrairement à la figure VI-3, sur le lingot ASX17 des zones de type n sont observées à partir du tiers supérieur du lingot, en effet la thermique du four de cristallisation occasionne un front de solidification concave. Entre une hauteur de 66% et 90%, les plaquettes comportent à la fois des zones p et n.

VI-3-2. Résistivité du lingot ASX17

Des mesures de résistivité ont été effectuées par la méthode des 4 pointes à différentes hauteurs du lingot (figure VI-4).

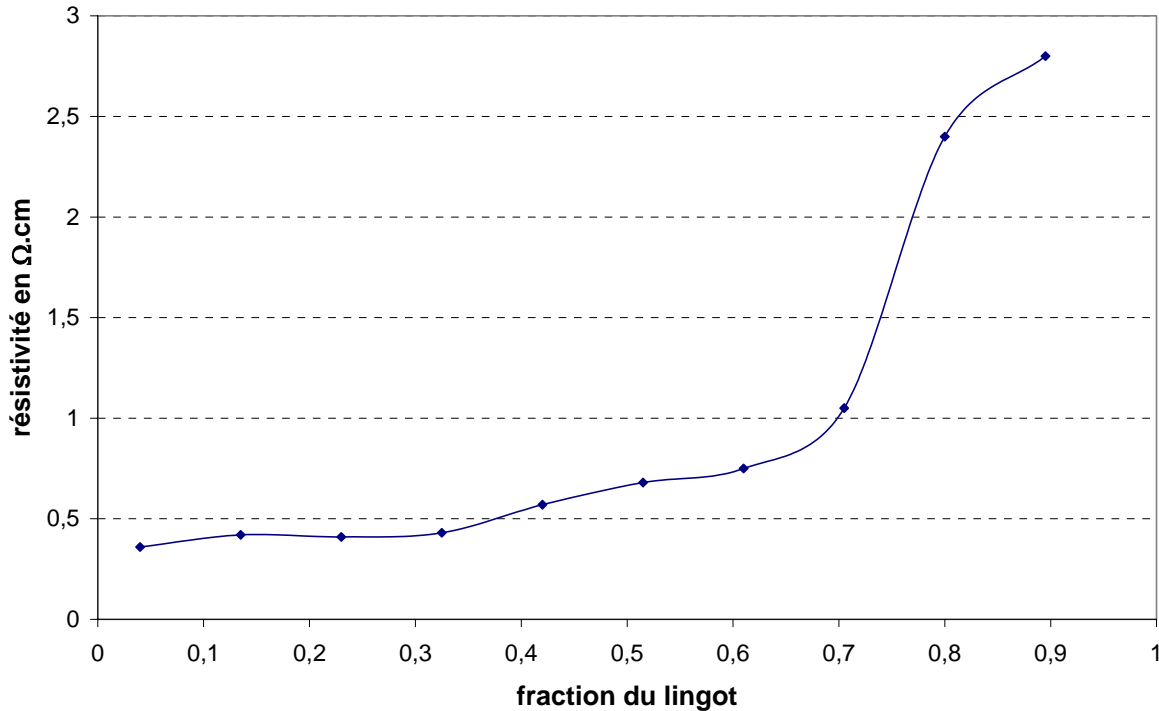


Figure VI-4 Résistivité en fonction de la hauteur du lingot (ASX17)

La résistivité évolue peu jusqu'au tiers supérieur du lingot, au-delà la forte compensation augmente la résistivité. Une résistivité de l'ordre de $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$ présage d'un dopage adéquat pour les cellules solaires, néanmoins une telle valeur de résistivité peut être atteinte pour un matériau fortement compensé avec des teneurs élevées en bore et phosphore. Dans le cadre du silicium métallurgique purifié, la résistivité doit toujours être couplée aux analyses chimiques en bore et phosphore pour être un critère de qualité.

VI-3-3. Effet de la compensation

Le silicium purifié par d'autres techniques que la voie chimique est souvent fortement compensé. Or l'effet de la compensation sur les caractéristiques électriques du silicium est encore mal connu.

Dans un matériau partiellement compensé on peut imaginer que les atomes dopants puissent jouer le rôle de centres de piégeage pour les porteurs libres, comme le suggère Geerligs [22]. Toutefois les derniers travaux de S. Dubois [23], plus centrés sur des matériaux fortement dopés comme le sont nos plaquettes, montrent par des simulations et des résultats expérimentaux que la

durée de vie des porteurs minoritaires dans une région compensée augmente avec le degré de compensation. Il s'en suit une augmentation de la longueur de diffusion, malgré la baisse des mobilités. La compensation ne semble pas limiter les performances du matériau ASX17.

VI-3-4. Mesures des longueurs de diffusion sur les plaquettes

Nos caractérisations électriques permettent de déterminer à l'aide d'un LBIC (Light Beam Induced Current) les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires, le calcul de ce paramètre caractéristique et la technique LBIC [117] sont détaillés en annexe C-2 et C-3. Nos études portent principalement sur des échantillons découpés à la micro scie sur des plaquettes côte à côte dans le lingot. Ces plaquettes présentant quasiment les mêmes défauts cristallographiques aux mêmes endroits, en comparant les longueurs de diffusion sur ces plaquettes appairées, nous caractérisons uniquement l'influence des traitements sur l'activité électrique des impuretés présentes dans le matériau.

L'étude débute par les longueurs de diffusion globales sur le matériau brut (diode MIS) à différentes positions dans le lingot. Ensuite par l'intermédiaire de diodes mesa n+p, l'amélioration due aux différents traitements thermiques inclus dans la réalisation d'une cellule solaire est évaluée par des longueurs de diffusion globales et locales. Pour essayer d'améliorer le plus possible les propriétés électriques, les durées de la diffusion phosphore et du recuit Al-Si sont augmentées.

VI-3-4-1. Le matériau brut

Le matériau brut représente les plaquettes qui n'ont subi aucun traitement thermique (pas d'effet getter). C'est le cas d'une diode de type MIS (métal isolant semi-conducteur), les évaporations d'aluminium sont faites à basse température : température ~ ambiante pour la diode, tandis que pour le contact ohmique arrière on ne dépasse pas 400°C, ce qui est nettement en dessous de la température de formation de l'eutectique AlSi (577°C).

Cinq diodes MIS de 5mm de côté ont été réalisées sur les plaquettes 3,14 et 25. La longueur de diffusion globale de ces diodes est comprise entre 35 et 40 μm . La qualité électrique de ce matériau est étonnamment la même sur toute la hauteur du lingot.

Ces diodes MIS se dégradent rapidement dans le temps (croissance de l'oxyde), les cartographies LBIC et celles de longueur de diffusion sont faites avec des diodes mesa n+p après diffusion superficielle de phosphore.

VI-3-4-2. La diffusion phosphore

Diode mesa n+p

La fabrication d'une diode mesa n+p nécessite une diffusion phosphore, dans notre cas elle s'effectue à 850°C pendant 30 min. Un effet getter est associé à cette étape, les diffuseurs « rapides » sont extraits des zones actives des plaquettes (§II-8-4-1-1). Pour cette étude le dépôt d'aluminium en face arrière qui forme le contact ohmique est recuit à 400°C.

La qualité électrique du matériau est aussi caractérisée suivant la hauteur du lingot puisque des diodes sont faites sur les plaquettes 3, 14, 25 et 26.

Les longueurs de diffusion globales des plaquettes sont comprises entre 40 et 50 μm . Elles sont à peine supérieures aux valeurs mesurées dans le matériau brut et indépendantes de la position des plaquettes dans le lingot.

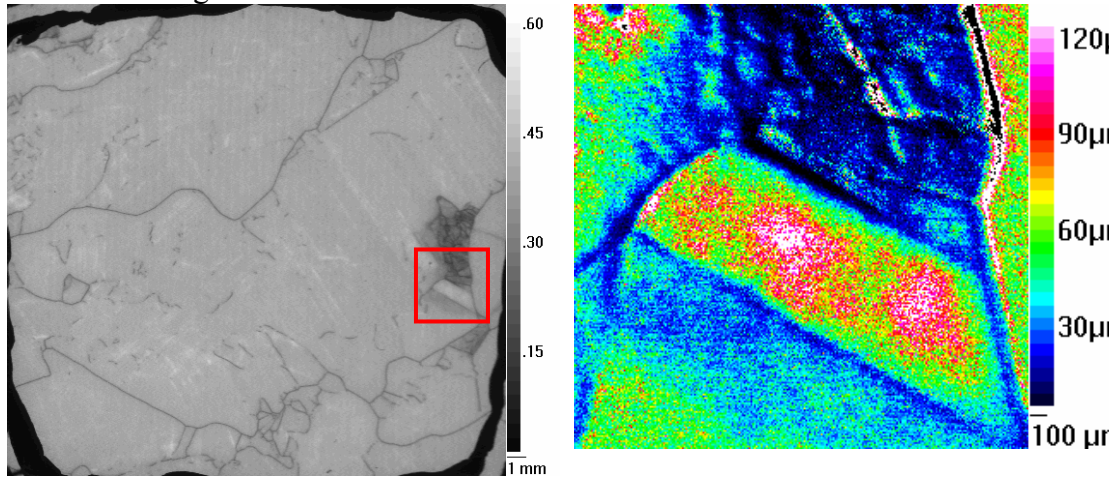


Figure VI-4 Cartographie LBIC de la plaquette 3, à gauche le photocourant et à droite la longueur de diffusion dans la région sélectionnée délimitée par le rectangle.

La cartographie en photocourant révèle un faible contraste entre les grains et les joints de grains, le matériau est homogène. Néanmoins, dans une zone riche en défauts cristallographiques, le photocourant est le plus faible et la longueur de diffusion est inférieure à 30 μm . Il est à remarquer que dans toutes les plaquettes étudiées, le photocourant le plus élevé est observé autour des mâcles.

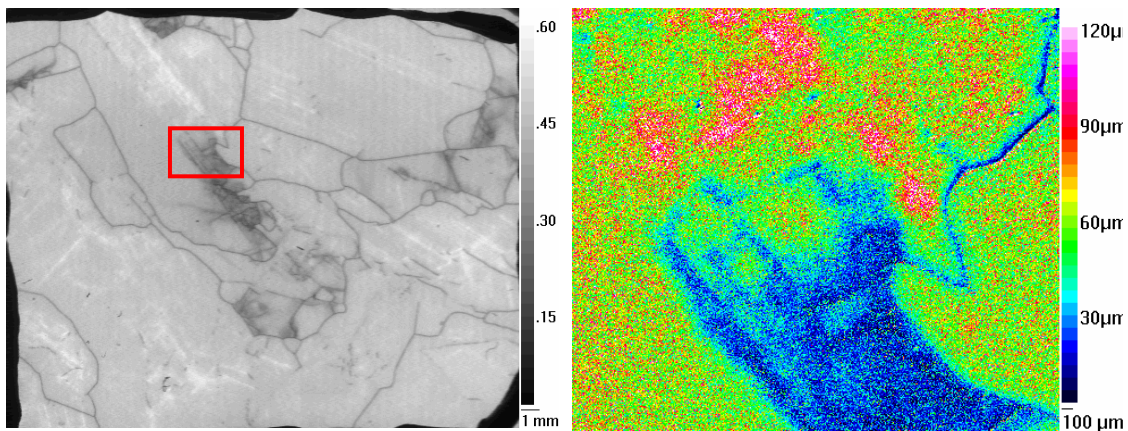


Figure VI-5 Cartographie LBIC de la plaquette 25, à gauche le photocourant et à droite la longueur de diffusion dans la région sélectionnée délimitée par le rectangle.

La diffusion phosphore a peu d'effet sur notre matériau. En augmentant la durée et la température de la diffusion phosphore, la longueur de diffusion passe de 50 à 70 μm . L'amélioration de la qualité électrique du matériau est faible et se développe essentiellement dans les zones mâclées.

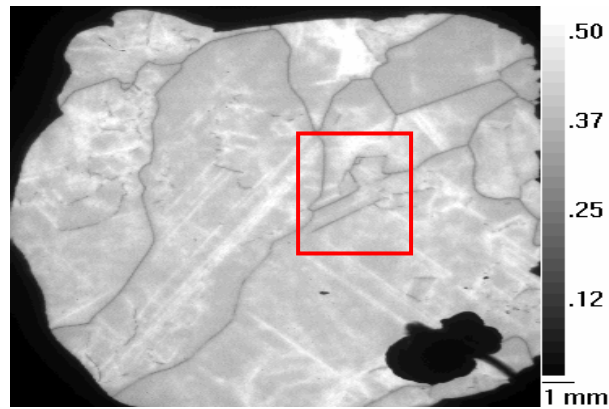


Figure VI-6 Cartographie de photocourant en lumière rouge pour une diffusion P 1h à 880°C.

Diode Schottky Au-Si(n)-Si(n⁺)

Les plaquettes de type n ont aussi été étudiées, grâce à des diodes Schottky Au-Si(n)-Si(n⁺). La diode p⁺n n'est pas réalisable au laboratoire : pas d'équipement pour la diffusion du bore).

Dans ces diodes la longueur de diffusion globale moyenne est d'environ 100 μm contre 50 μm pour du silicium de type p (après diffusion de phosphore).

VI-3-4-3. Le recuit Al-Si à 880°C

Contrairement aux diodes précédentes le recuit AlSi est désormais effectué à 880°C et non à 400°C. Dans notre étude, la durée du recuit Al-Si varie de 30 min à 2 heures.



Figure VI-7 Cartographie de photocourant en lumière rouge ($\lambda > 750 \text{ nm}$) après deux étapes de « gettering » (diffusion P : 880°C - 1h + formation de l'alliage Al-Si: 880°C- 30 min).

Le recuit Al-Si augmente le contraste grains/joints de grains, les macles se distinguent nettement. En prolonge le recuit Al-Si à 2 heures, l'amélioration de la longueur de diffusion concerne toute la plaquette. La longueur de diffusion moyenne atteint 150 μm .

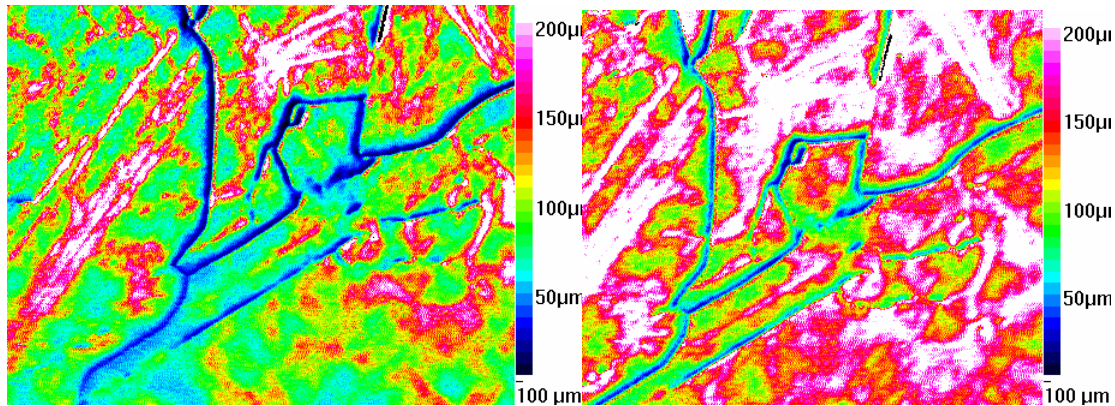


Figure VI-8 Cartographies de longueur de diffusion, diffusion P 880°C 1h (à gauche) P 880°C 1h+Al-Si 880°C 2h (à droite) sur la plaque n° 25

V-3-4-4. Bilan des caractérisations électriques

Notre étude a permis de déterminer l'influence d'une diffusion phosphore et d'un recuit Al-Si sur les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires. Le tableau VI-7 résume nos résultats.

Différents traitements	MIS (épaisseur Al=9nm) (1)	Diffusion P 30 mn 850 °C (2)	Diffusion P 1 h 880 °C (3)	(3) + Al-Si 30 mn 880°C (4)	(3) + Al-Si 2 h 880°C (5)
Longueur de diffusion	40 μm	50 μm	70 μm	100 μm	150 μm

Tableau VI-7 Longueur de diffusion suivant les traitements thermiques appliqués à du silicium de type p.

Le matériau brut (diode MIS) est de qualité médiocre, la diffusion phosphore améliore très peu les caractéristiques électriques de notre matériau. Les diffuseurs « rapides » (fer, cuivre, chrome...) ne semblent pas la cause de nos faibles longueurs de diffusion.

Le recuit Al-Si améliore de manière assez faible la qualité électrique de notre matériau. Ce type de traitement peut multiplier par 4 la longueur de diffusion dans le cas d'un silicium électronique dégradé (exemple silicium « POLIX »). Néanmoins en allongeant la durée du recuit Al-Si à 2 heures, la longueur de diffusion augmente de façon notable. L'augmentation de la durée du recuit a peu d'intérêt d'un point de vue industriel, les technologies cellules ont un recuit d'une durée de l'ordre de la minute pour réduire les coûts.

Suite à des problèmes techniques, l'effet de l'hydrogénation associé à la formation de la couche SiNx n'a pu être étudié. De plus la comparaison des longueurs de diffusion entre plaquettes et cellules ne peut pas révéler l'effet de l'hydrogénation car la texturation des plaquettes (nécessaire pour réduire la réflectivité) fausse les mesures de longueur de diffusion.

VI-3-5. Les cellules photovoltaïques

VI-3-5-1. Lingots antérieurs

Au cours des différents projets menés au laboratoire, des cellules photovoltaïques ont été réalisées à partir de différents siliciums purifiés par plasma (tableau VI-8)

Projet	Charge initiale (UMG ₂)	Teneur en bore en µg/g	Lieu de cristallisation	Réalisation des cellules	Rendement des cellules
ARTIST (2000)	RIMA	2 à 3	SINTEF	IMEC	12.4 %
XXL (2003)	FerroPem	3 à 3.5	SINTEF	IMEC	11.7 %
PS 30-33 (2006)	FerroPem	3 ± 1	SINTEF	Calisolar	12.7 %

Tableau VI-8 Caractéristiques des lingots et des cellules solaires réalisés au cours des différents projets de recherche.

Les différences entre les lingots XXL et PS sont détaillées dans le §V-5.

VI-3-5-2. Cellules réalisées avec des plaquettes issues du lingot ASX17

Photowatt a réalisé des cellules avec son procédé industriel sur une plaquette sur trois. Le CEA a fait de même avec son procédé qui comprend notamment une texturation alcaline visant à réduire la réflectivité de la plaquette en modifiant son relief micrométrique. Pour comparer l'influence de ces procédés sur les caractéristiques des cellules, les mesures I(V) sous éclaircissement ont été effectuées uniquement par le CEA pour déterminer le rendement de conversion. Les cellules solaires réalisées par Photowatt ont un rendement de conversion moyen de 13.4% et celles du CEA 14.3% (sur les deux tiers de la hauteur du lingot, plaquettes entièrement de type p, tableau VI-9). Les rendements de conversion du lingot ASX17 sont assez proches de ceux des cellules faites à partir d'un lingot cristallisé dans les mêmes conditions avec du silicium de qualité électronique et un dopage 1 ppma. Le rendement moyen du lingot ASX19 est de 14.7% ce qui est assez faible pour des cellules réalisées à partir de silicium électronique, en règle générale les rendements de conversion sont compris entre 15 et 16%.

Compte tenu des longueurs de diffusion dans plaquettes brutes ou diffusées phosphore les rendements de conversion obtenus avec les plaquettes provenant de l'ASX17 sont élevés. L'hydrogénation joue sûrement un rôle important dans la passivation des imperfections. Nous avons procédé à des cartographies en photocourant et en longueurs de diffusion sur la cellule 36 (figure VI-9), la face avant de la cellule avec la couche anti-reflet a été préalablement décapée par attaque acide avec un mélange (HF/HNO₃).

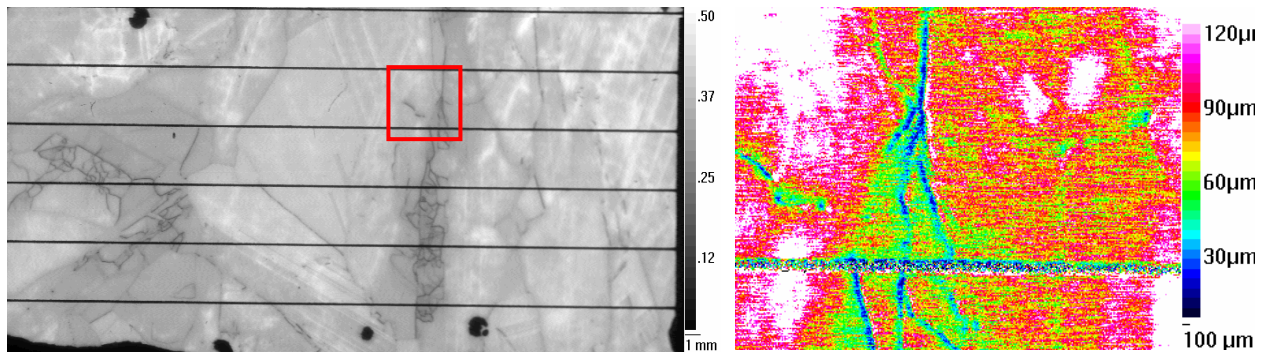


Figure VI-9 Cartographies de photocourant en lumière rouge (à gauche) et de longueur de diffusion (à droite) réalisées avec la cellule n°36.

Sur ces cartographies (figure VI-9), le contraste est plus important entre les grains et les joints de grains par rapport aux cartographies des plaquettes, ce qui suggère que l'hydrogénation améliore la qualité des grains. La longueur de diffusion globale se situe aux environs de 120 μm , ce qui d'après les expériences peut se convertir en un rendement de conversion d'environ 14%.

Sachant que le recuit AlSi dans la technologie cellule est nettement plus rapide, il est beaucoup moins efficace que ceux réalisés précédemment sur les plaquettes (§VI-3-3-4). De plus l'hydrogénation sans recuit AlSi ne pourrait pas expliquer une telle amélioration de la qualité électrique du matériau. L'hypothèse actuelle expliquant la différence des longueurs de diffusion entre les plaquettes et les cellules serait l'effet de l'hydrogénation suivi par un recuit qui favoriserait la diffusion de l'hydrogène dans le volume de la plaquette.

N° de plaquette	Procédés	Rendement [%]
2	Photowatt	13.11
004	CEA	14.07
008	CEA	14.26
5	Photowatt	12.38
6	Photowatt	13.37
012	CEA	14.32
7	Photowatt	13.61
8	Photowatt	13.69
016	CEA	14.18
9	Photowatt	13.49
10	Photowatt	13.54
020	CEA	14.19
11	Photowatt	13.09
12	Photowatt	13.26
024	CEA	14.49
13	Photowatt	13.36
14	Photowatt	13.45
028	CEA	14.38
15	Photowatt	13.41
032	CEA	14.39
18	Photowatt	7.24
036	CEA	11.06
040	CEA	4.49
044	CEA	2.37
048	CEA	1.32

Tableau VI-9 Rendement des cellules solaires en fonction de la position de la plaquette et des procédés.

Conclusion

Si le silicium métallurgique purifié (ASX17) est comparé à une charge de qualité solaire (« POLIX »), certaines teneurs sont trop élevées : le bore, le phosphore et l'aluminium. D'autre part les concentrations en oxygène et carbone sont voisines du seuil de précipitation. Or la précipitation de ces éléments légers peut dégrader sensiblement les performances électriques du matériau.

Nos analyses chimiques sur du silicium multicristallin nous imposent de localiser la zone analysée par chaque méthode d'analyse, en effet les différentes impuretés peuvent ségréger aux joints de grains. L'ICP-OES analyse indifféremment les grains et les joints de grains, alors que dans le cas de la SIMS, la zone analysée est soit le grain soit le joint de grain. Il est donc logique d'obtenir des teneurs toujours plus élevées avec l'ICP-OES qu'avec la SIMS lorsque cette dernière analyse le grain.

Concernant le bore, seul Pizzini [101] a établi par SIMS une ségrégation du bore aux joints de grains ce que confirme la différence entre les résultats des analyses ICP-OES et SIMS. Pour confirmer cette possible ségrégation, une attaque à l'acide chlorhydrique a été appliquée à une plaquette. Bien que la quantité de bore attaquée par l'acide soit inférieure à la différence entre les valeurs obtenues par l'ICP-OES et la SIMS, cette différence est significative, il y aurait vraisemblablement une ségrégation du bore.

La ségrégation du bore et de l'aluminium aux joints de grains dans le matériau ASX17 est un avantage car elle permet de les stocker loin des zones actives, donc d'améliorer la qualité électrique de notre matériau.

L'analyse par microscopie électronique en transmission n'a pas révélé de précipités d'une taille supérieure à 3 nm. Cependant la présence d'anneaux de diffraction ne nous permet pas d'exclure la présence de nano-précipités d'une taille inférieure.

La teneur en phosphore dans notre matériau est un peu plus élevée que celle du bore, et des zones de type n apparaissent sur les plaquettes du tiers supérieur du lingot par suite du phénomène de ségrégation liquide/solide. C'est un problème car au niveau industriel seul le type p est exploitable actuellement.

Le dopage du matériau est aussi trop élevé, et affecte la mobilité des électrons, qui est divisée par deux comparée à celle d'un échantillon peu dopé. Cela se traduit par une baisse d'un facteur 1.4 sur la longueur de diffusion.

La qualité électrique du matériau est homogène sur une plaquette et sur la hauteur du lingot. Les traitements thermiques améliorent peu la qualité électrique. Notre matériau contient des centres de recombinaisons de taille nanométriques répartis de manière homogène, il s'agit soit de diffuseurs « lents » (Al, Ti...) dissouts dans le silicium soit si l'oxygène est présent en sursaturation de nano-précipités. Il peut aussi se former des complexes Al-O qui réduiraient sensiblement la longueur de diffusion.

Les longueurs de diffusion des cellules sont nettement plus élevées que celles des plaquettes, l'hydrogénation semble être à l'origine de cette amélioration.

La réalisation de diode Schottky Au-Si(n)-Si(n⁺) révèle que sur notre silicium purifié les longueurs de diffusion sont deux fois plus élevées par rapport au diode mesa n+p. Le silicium de type n d'origine métallurgique est prometteur surtout si des dispositifs plus adaptés sont réalisés (diodes p⁺n).

Cette étude a permis de cerner la distribution des impuretés dans notre silicium multicristallin purifié ainsi que le comportement électrique de ce matériau. Il reste à éclaircir l'éventuelle présence de nano-précipités d'oxygène ou de carbone. Des analyses par micro-FTIR et microscopie électronique sont envisagées. Enfin il serait souhaitable d'obtenir un matériau purifié avec une teneur moins élevée en aluminium ou en oxygène pour différencier l'effet sur les propriétés électriques des diffuseurs « lents » comparés à des nano-précipités d'oxygène. Le rôle de l'hydrogénation dans l'amélioration de la qualité électrique du matériau sera prochainement examiné.

Conclusion générale

Le principal résultat de ce travail est qu'un traitement du silicium par un plasma $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$ est une technique efficace pour éliminer le bore initialement présent dans le silicium métallurgique. Après deux ségrégations (UMG_2) et un traitement plasma de 4 heures à l'échelle de 10 kg, on obtient un silicium exploitable dans le domaine photovoltaïque. Des cellules photovoltaïques avec un rendement de conversion de 14% ont été réalisées à partir de ce matériau purifié.

L'étude thermodynamique a décrit la forme chimique des espèces volatilisées ainsi que l'évolution des principaux paramètres du procédé, notamment la quantité d'oxygène en limite de formation de silice en fonction de la température. Ces calculs ne tiennent pas compte de la cinétique alors qu'il s'agit d'un système ouvert avec renouvellement des gaz à la surface. Ils nous indiquent cependant la « force motrice » du système, le sens d'évolution de la composition du système en fonction des principaux paramètres. Il faut dire par ailleurs que les résultats des calculs sont discutables, en effet certaines données thermodynamiques sont fausses, telle la solubilité de l'oxygène dans le silicium, voire inexistantes comme les interactions entre impuretés dans le silicium liquide.

Toutefois, en couplant les analyses chimiques des gaz aux calculs thermodynamiques certains résultats ont pu être confirmés expérimentalement, comme la baisse de la volatilité du bore en fonction de la température. Des hypothèses sur les mécanismes de volatilisation du bore ont pu être émises : les deux formes du bore avec et sans oxygène dissous se volatiliserait principalement sous la forme HBO par réaction avec respectivement un radical OH^\cdot et H^\cdot .

L'étude via un modèle numérique du four «PHOTOSIL» a défini les conditions optimales pour le brassage, notamment l'importance d'une faible fréquence d'induction (50Hz). Pour notre pilote de laboratoire, le brassage semble suffisant, la constante de temps liée au brassage serait inférieure à 7 min. En l'absence de brassage, une surchauffe à la surface du silicium a été indirectement mise en évidence.

Dans l'optique du transfert du procédé à une échelle industrielle, la répartition de l'oxygène provenant du plasma à la surface a été déterminée en utilisant du graphite comme matériau modèle. Les profils de gravure et la quantité de graphite volatilisé ont permis de définir la géométrie d'injection la plus homogène et la plus réactive. Bien qu'étant moins efficace, le profil de gravure est plus homogène lorsque l'oxygène est injecté dans le gaz plasmagène ; cette configuration permet d'injecter plus d'oxygène à la surface du silicium liquide. Tous ces essais permettront aussi de valider un modèle numérique sur la cinétique chimique dans un plasma argon-oxygène.

Après avoir optimisé les principaux paramètres du procédé, du silicium métallurgique a été purifié en injectant l'oxygène dans le gaz plasmagène à la température du silicium liquide la plus faible possible. L'injection de l'oxygène dans le gaz plasmagène est recommandée même pour un creuset de petit diamètre (180mm). Dans ces conditions, la volatilisation du bore s'améliore sensiblement lors de l'augmentation du débit d'hydrogène au delà de la seule stœchiométrie.

En utilisant des techniques d'analyses chimiques différentes ainsi qu'une attaque acide sélective, des quantités de bore surprenantes ont été constatées aux joints de grain. Plus que de ségrégation il s'agirait d'un entraînement, le bore étant lié à d'autres éléments à déterminer. Cette

pseudo-ségrégation serait favorable puisque le bore présent aux joints de grains serait inactif électriquement.

D'un point de vue électrique, le silicium purifié par plasma contient encore une quantité de bore élevé. Mais l'objectif est désormais de diminuer la teneur en phosphore car durant la cristallisation du lingot, le phosphore ségrège et en sommet de lingot le silicium devient de type n. Or actuellement l'industrie photovoltaïque utilise quasi exclusivement du silicium de type p. Pour pouvoir utiliser au maximum le lingot cristallisé, il faudrait que la teneur en phosphore du silicium purifié soit inférieure à la teneur en bore sur la plus grande hauteur possible du lingot.

Le silicium purifié est peu sensible aux traitements thermiques, une diffusion phosphore ou un recuit Al/Si améliore très peu les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires. Le matériau est très homogène, les cartographies LBIC révèlent un faible contraste grain/joint de grain, de plus les longueurs de diffusion semblent indépendantes de la position des plaquettes dans le lingot. L'hypothèse avancée pour expliquer ce comportement électrique est la présence de diffuseurs lents dissous de manière homogène dans le matériau. Les analyses chimiques notamment par SIMS nous indiquent une quantité relativement élevée d'aluminium. Il s'agit d'un diffuseur lent, le silicium cristallisé contient une quantité d'oxygène assez élevée pour former des complexes Al-O recombinants.

Le silicium produit par la voie « PHOTOSIL » semble un bon compromis entre la qualité chimique et la qualité électrique. En effet réduire les concentrations en dopants P et Al nécessiterait une technique spécifique (traitement sous vide avec canon à électrons) qui aurait un coût élevé. Or l'objectif du silicium purifié par des voies « métallurgiques » n'est pas tant d'obtenir des rendements de conversion aussi élevé que le silicium produit par voie chimique que d'aboutir à un coût inférieur du Watt installé. Les critères de pureté pour le matériau « Photosil » devraient être :

B	P	Al	C	O	Fe	Cu	Ti
< 1.5	< 4	< 1	< 10	< 10	< 10	< 2	< 2

Tableau VII-1 Objectif du silicium « Photosil » en µg/g.

La qualité du silicium de départ est cruciale pour la viabilité économique du procédé ; un silicium bas bore réduit les coûts du traitement plasma ; une faible concentration en phosphore augmente la fraction de lingot utilisable et une faible teneur en aluminium améliorerait les rendements de conversion des cellules photovoltaïques.

La faisabilité technique de la production d'un silicium de qualité « solaire » a été démontrée ; pour juger de la viabilité industrielle de la voie Photosil, il faut désormais améliorer la cinétique de volatilisation du bore sur un traitement à l'échelle industrielle.

Enfin la question se pose d'une filière de type n. Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires mesurées dans la partie de type n du lingot ASX17 sont trois fois plus élevées que dans la partie type p, ce qui ouvre des perspectives très intéressantes. Même si la plupart des procédés n'utilisent pas actuellement ce silicium, il devrait être envisageable de l'utiliser notamment avec une technologie proche du type p, diode n+n. En prolongeant le traitement plasma du silicium UMG₂, on pourrait obtenir un silicium entièrement de type n après cristallisation. Ces études font l'objet d'un projet ANR : MULTIXEN ; elles ouvriront peut être de nouveaux débouchés à la voie « PHOTOSIL ».

Annexe A : Rappels de thermodynamique

Nous rappelons brièvement ici quelques définitions relatives aux grandeurs thermodynamiques propres aux solutions qui font l'objet de notre étude.

A-1. Coefficient d'activité d'un élément i dans une solution

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

avec a_i l'activité de l'élément i et X_i sa fraction molaire dans la solution.

Cette définition correspond au choix de l'état standard de Raoult pour la définition des activités (l'activité unité pour un corps pur correspond à une fraction molaire égale à 1, dans son état physique stable à la température et à la pression considérée).

A-2. Solution idéale

Il s'agit d'une solution dans laquelle les interactions entre atomes sont indépendantes de la nature de ces atomes, et par conséquent identiques aux interactions entre les atomes des constituants purs. Dans ce cas, l'activité de Raoult est égale à la fraction molaire.

Le coefficient d'activité défini précédemment correspond donc, pour une solution quelconque, à une mesure de la non-idéalité de cette solution. Il traduit l'existence d'interactions différentes entre les différents types d'atomes de cette solution.

Lorsque le coefficient d'activité d'un élément est inférieur à 1, cet élément présente une « déviation négative par rapport à l'idéalité ». Dans une solution binaire A-B, une telle déviation de l'élément A, par exemple, s'interprète simplement comme la conséquence d'une attraction plus forte entre deux atomes A et B qu'entre deux atomes A. Cette proposition est inversée lorsqu'une déviation positive est observée, on est en présence d'un phénomène de démixtion.

A-3. Loi de Raoult

$$a_i = X_i$$

Par définition toujours valide dans une solution idéale, cette relation est applicable au solvant dans une solution quelconque, lorsque la fraction molaire de l'élément qui constitue ce solvant est très proche de 1 (solutés très dilués). L'étendue du domaine de composition où l'approximation de l'activité du solvant ainsi réalisée est satisfaisante dépend de la nature de la solution.

A-4. Loi de Henry

$$a_i = \gamma_i^0 X_i$$
$$\text{avec } \gamma_i^0 = \lim_{(X_i \rightarrow 0)} \gamma_i$$

γ_i^0 est appelé le coefficient d'activité à dissolution infinie de l'élément i ou coefficient d'activité de Henry (dans la solution considérée).

La loi de Henry permet le calcul de l'activité de solutés très dilués dans une solution. Son intérêt réside dans l'utilisation d'une valeur constante pour le coefficient d'activité. La validité de cette approximation tient au fait qu'à l'état très dilué dans un solvant, chaque atome de soluté peut être considéré comme n'interagissant qu'avec le solvant.

A-5. Coefficients d'interaction (de Wagner)

Ces coefficients permettent de décrire l'influence d'éléments très dilués dans une solution sur l'activité d'un soluté lui aussi fortement dilué. Ils sont définis à partir du développement sous forme de série de Taylor du logarithme du coefficient d'activité d'un élément i (les indices j et k font référence aux différents solutés et s fait référence au solvant) :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right)_{X_s \rightarrow 1} X_j + \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{X_s \rightarrow 1} X_j X_k + \dots$$

Les coefficients d'interaction correspondent aux termes dérivés limites quand X_s tend vers un :

$$\varepsilon_i^i = \lim_{(X_s \rightarrow 1)} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i} \quad \text{Coefficient d'auto-interaction de l'élément } i \text{ dans le solvant}$$

$$\varepsilon_j^i = \lim_{(X_s \rightarrow 1)} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \quad \text{Coefficient d'interaction ternaire entre l'élément } i \text{ et l'élément } j \text{ dans le solvant.}$$

Le développement en série de Taylor permet de définir des coefficients d'interaction d'ordre un, mais également des coefficients d'ordre supérieur à partir des termes dérivés. Mais pour une majorité des systèmes, ces derniers ne présentent guère d'intérêt pratique car les mesures d'activité ne sont pas suffisamment précises pour qu'ils puissent être estimés de façon fiable.

A-6. Solution régulière

Le modèle de la solution idéale est d'un intérêt pratique limité car très peu de systèmes réels s'en approchent. Un autre modèle simple a donc été proposé pour le compléter : le modèle de la solution régulière. Dans un système binaire constitué des éléments A et B, les hypothèses de ce modèle impliquent une relation entre le coefficient d'activité d'un élément A, par exemple, et sa fraction molaire :

$$\ln \gamma_A = \alpha(1 - X_A)^2$$

où α est une constante propre au système considéré.

Ce modèle décrit convenablement de nombreuses solutions d'éléments métalliques.

Annexe B : les techniques d'analyses chimiques

B-1. Spectrométrie d'émission optique par plasma inductif (ICP OES)

Cette technique d'analyse est très utilisée par les chimistes, pour analyser les éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans les liquides et les solutions. Dans cette technique d'analyse élémentaire qualitative et quantitative, le plasma inductif est la source d'excitation. Les molécules introduites au cœur du plasma sont dissociées en vapeurs atomiques éventuellement ioniques, si leurs énergies de liaisons ne sont pas trop élevées.

Lorsque les atomes à l'état excité retournent à un état d'énergie plus stable, cette transition s'accompagne d'une émission d'une radiation caractéristique de la nature de l'atome. L'intensité du signal récolté est proportionnelle à la quantité d'élément introduit dans le plasma, si les conditions d'analyses (puissance du plasma, débits d'argon...) sont constantes.

L'analyse élémentaire des gaz est un développement récent de la technique d'analyse par plasma.

Toutes les analyses de gaz en ligne présentées dans cette thèse ont été effectuées à l'aide de l'appareil SPECTRO FLAME MODULA décrit ci dessous. En revanche, toutes les analyses effectuées sur le silicium solide ont été réalisées à l'extérieur car le laboratoire EPM-SIMAP ne dispose pas des compétences et des outils très spécifiques à ces analyses chimiques, en particulier en ce qui concerne les mises en solution.

L'appareillage du SPECTROFLAME MODULA

Ce système d'analyse complet de SPECTRO comporte :

- Le plasma
- Le générateur électrique qui fournit l'énergie au plasma
- Le système d'introduction de l'échantillon
- Un système optique analysant le spectre émis par le plasma
- Un système de traitement du signal pour effectuer l'analyse quantitative à partir du rayonnement émis.

B-1-1. Générateur HF

Le générateur est complètement intégré à l'appareil, il s'agit d'un générateur à triode fonctionnant à une fréquence de 27.12 MHz et pouvant délivrer jusqu'à 2.5 kW de puissance. Il se situe dans la catégorie des oscillateurs libres, sa fréquence est fixée par des composants du circuit self-capacité. Le rendement du générateur est de l'ordre de 60%, la puissance maximale aux bornes de l'inducteur est d'environ 1.5 kW.

B-1-2. Torche en silice

La torche est constituée de trois tubes concentriques démontables, à un facteur d'échelle près il s'agit du même dispositif que la torche du procédé de purification (cage froide).

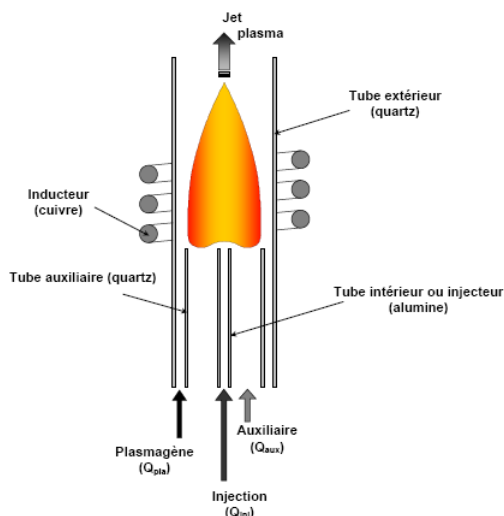


Figure B-1 Injection des gaz dans la torche à plasma

- Le tube extérieur en silice isole les spires du plasma qui est conducteur électrique, il est obligatoirement réfractaire.
- Le tube intermédiaire guide le gaz plasmagène mais ne pénètre pas à l'intérieur de l'inducteur.
- L'injecteur transporte le gaz à analyser, ce tube peut être en silice ou en alumine pour des raisons de tenue thermique.

B-1-3. Introduction de l'échantillon à analyser

L'introduction des échantillons à analyser s'effectue à l'aide de différents appareils suivant la forme (liquide, gazeuse) de l'échantillon. Concernant l'introduction d'un gaz, celui-ci peut être introduit directement dans le plasma ou par le biais d'une pompe péristaltique de manière à réguler le débit.

Pour les échantillons liquides, l'utilisation d'un nébuliseur pneumatique ou ultrasonique permet l'obtention d'un aérosol sec qui pourra à l'aide d'un gaz porteur (typiquement de l'argon) être transporté jusqu'au plasma. Tous les échantillons analysés dans cette thèse étaient sous forme gazeuse ou sous forme d'aérosol, on ne s'attardera donc pas sur la nébulisation.

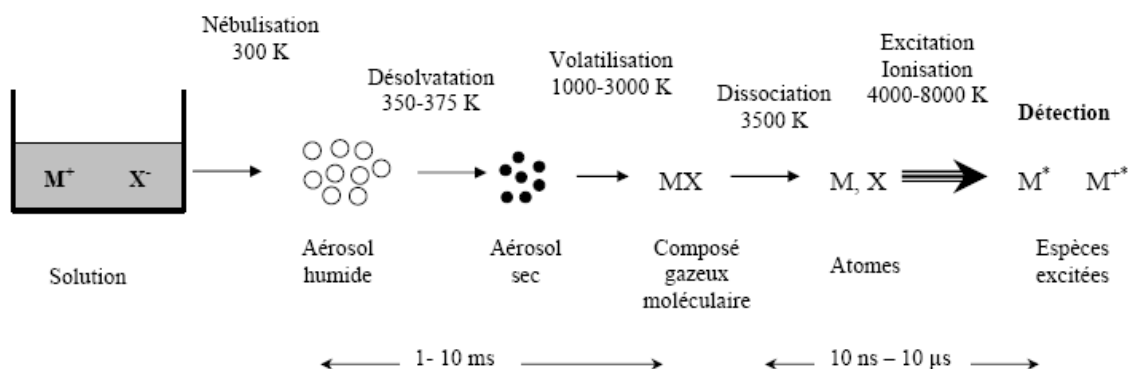


Figure B-2 Processus physique dans l'analyse par plasma

B-1-4. Dispositif spectroscopique

Le principe du système de mesure est représenté sur la figure B-1-5. Il est constitué de plusieurs éléments optiques (fentes, lentilles, miroirs et filtres), d'un dispositif de détection du rayonnement émis, d'un monochromateur, de plusieurs photomultiplicateurs et d'un ordinateur.

Un jeu de fibres optiques permet de capter le rayonnement issu du plasma. Le rayonnement est focalisé sur l'entrée d'un monochromateur balayant une plage de longueur d'onde s'étalant de 159.943 nm à 465.978 nm. Les photons sont dirigés vers un photomultiplicateur qui va les convertir en signal électrique et l'amplifier avant d'être traité par un convertisseur analogique-numérique pour être exploité par l'ordinateur.

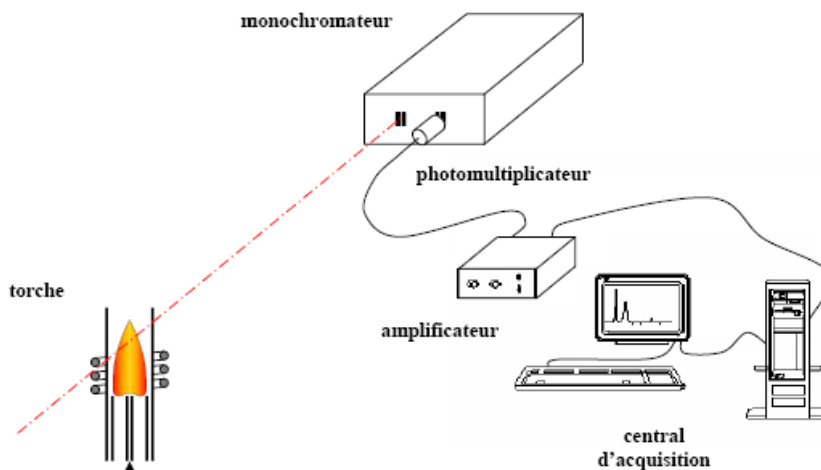


Figure B-3 Schéma du dispositif spectroscopique utilisé

B-1-5. Analyse des impuretés dans une matrice de silicium solide

Dans nos études les analyses ICP-OES sont réalisées soit au service central d'analyse du CNRS à Solaize soit au laboratoire d'analyse de FerroPem.

La masse de silicium prélevée pour une analyse peut varier de 0.5 à 2 g.

L'échantillon de silicium est broyé (en ce qui concerne les blocs), la répartition granulométrique des poudres idéale pour l'attaque acide se situerait entre 250 µm et 500 µm.

La poudre de silicium est ensuite dissoute par une attaque HF/HNO₃, l'acide nitrique catalyse la réaction de dissolution du silicium en oxydant le silicium. L'acide fluorhydrique gravant la silice mais pas le silicium.

L'attaque acide doit être réalisée au goutte à goutte et la température doit être soigneusement contrôlée pour éviter l'évaporation du bore contenu dans le silicium sous forme d'hydruure de bore très volatil.

Pour analyser les traces présentes dans le silicium, l'échantillon de la solution est introduit par l'intermédiaire d'un nébuliseur. Le silicium est donc vaporisé avant de pénétrer dans le plasma par l'intermédiaire de l'injecteur. Le spectromètre optique analyse les raies correspondant aux transitions des éléments présents à l'état de traces dans le plasma.

Avant chaque analyse chimique sur échantillon, une analyse chimique de l'acide pur (« blanc ») est réalisée.

B-2. La spectrométrie de masse de décharge lumineuse (HR-GDMS)

Un équipement de GDMS comprend un tube à décharge basse pression connectée à un système d'alimentation électrique, d'un spectromètre de masse et d'un système d'acquisition, de traitement et de stockage des données. Sur la figure B-4, les principaux composants de la GDMS sont exposés:

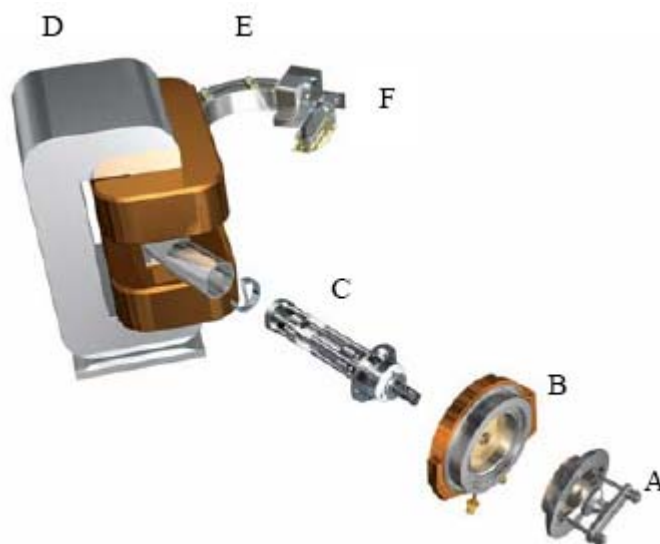


Figure B-4 schéma du dispositif de HR-GDMS [118] A porte échantillon, B chambre plasma, C ion optique, D aimant, E analyseur électrostatique, F détecteur

La spectrométrie de décharge lumineuse fait intervenir le phénomène de pulvérisation cathodique. L'échantillon (de 4 à 20 mm de diamètre) agit comme une cathode, une différence de potentiel entre l'anode et la cathode est appliquée dans la chambre plasma. Les ions Ar^+ sont accélérés par le champ électrique élevé à la surface de l'échantillon, l'échantillon est alors pulvérisé. Différents types d'ionisation se produisent (figure B-5) :

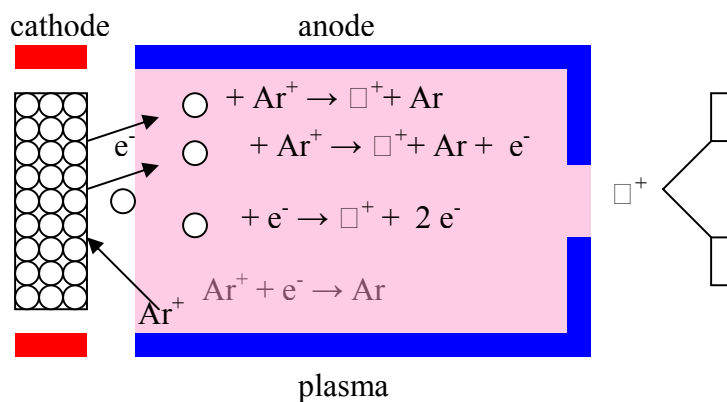


Figure B-5 : chambre plasma avec l'échantillon

Les ions de l'échantillon sont accélérés et focalisés avant d'entrer dans le champ magnétique. L'analyseur électrostatique sépare les ions par leur ratio M/z (masse sur charge). L'intensité en coups par seconde d'un élément est mesurée de manière relative par rapport à l'intensité de la matrice de l'échantillon.

Les analyses GDMS sur le lingot ASX17 ont été réalisées par l'entreprise Shiva. L'échantillon de silicium analysé est un disque de diamètre 10 mm.

B-3. La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires est une technique largement utilisée en microélectronique. L'échantillon à analyser est bombardé par faisceau d'ions de quelques keV, ce qui conduit à une pulvérisation des atomes superficiels sous la forme de diverses particules (électrons, photons, atomes, ions, molécules). Dans le cas de la SIMS, les ions secondaires sont canalisés par un jeu de lentilles et de prisme électrostatique et chaque ion est séparé du reste en fonction de sa masse par un champ magnétique. La figure B-6 schématise le principe de l'analyse. Le signal d'ion secondaire est ensuite converti en concentration d'élément à l'aide d'étalons.

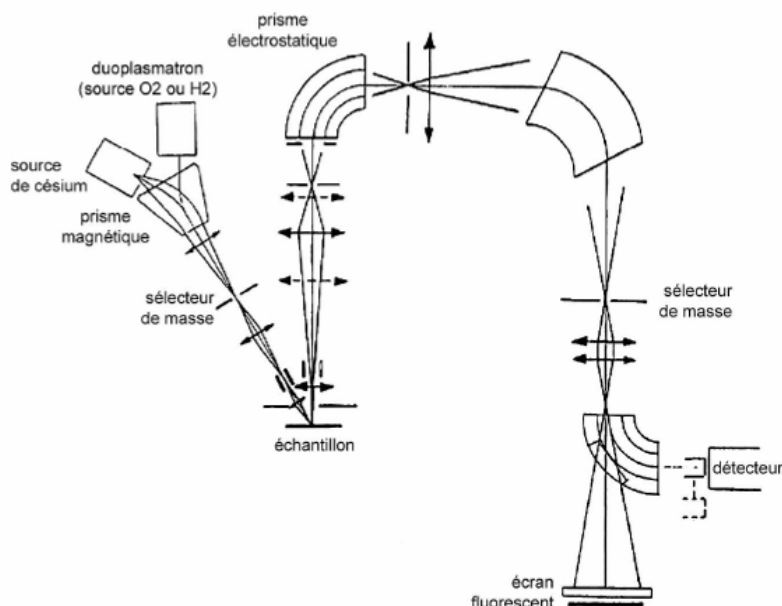


Figure B-6 : Schéma de principe d'une SIMS Cameca IMS 4F

La SIMS est une analyse essentiellement de surface de l'échantillon, la profondeur des ions secondaires (profondeur d'échappement) ne dépasse pas 3 couches atomiques. Les ions provenant principalement de la couche la plus externe. La profondeur de pénétration dépend de l'énergie et de l'angle d'incidence et de la masse des ions primaires vis-à-vis des atomes cibles. En prolongeant la mesure dans le temps, on érode la surface. La vitesse d'érosion varie de 1 à 20 Å par seconde, elle est évaluée en mesurant la profondeur du cratère à la fin de l'analyse.

La SIMS permet d'accéder à trois grandeurs :

- La nature de tous les atomes de l'échantillon, sans limitation de masse avec une résolution $R = M/\Delta M$ pouvant dépasser 10000.
- Le profil de concentration qui correspond à l'intensité de certains ions en fonction du temps d'érosion.
- La nature et l'intensité des ions sont détectées en fonction de leur point d'émission : une image ionique nous renseigne sur la distribution spatiale des constituants de la cible.

B-4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Appareillage

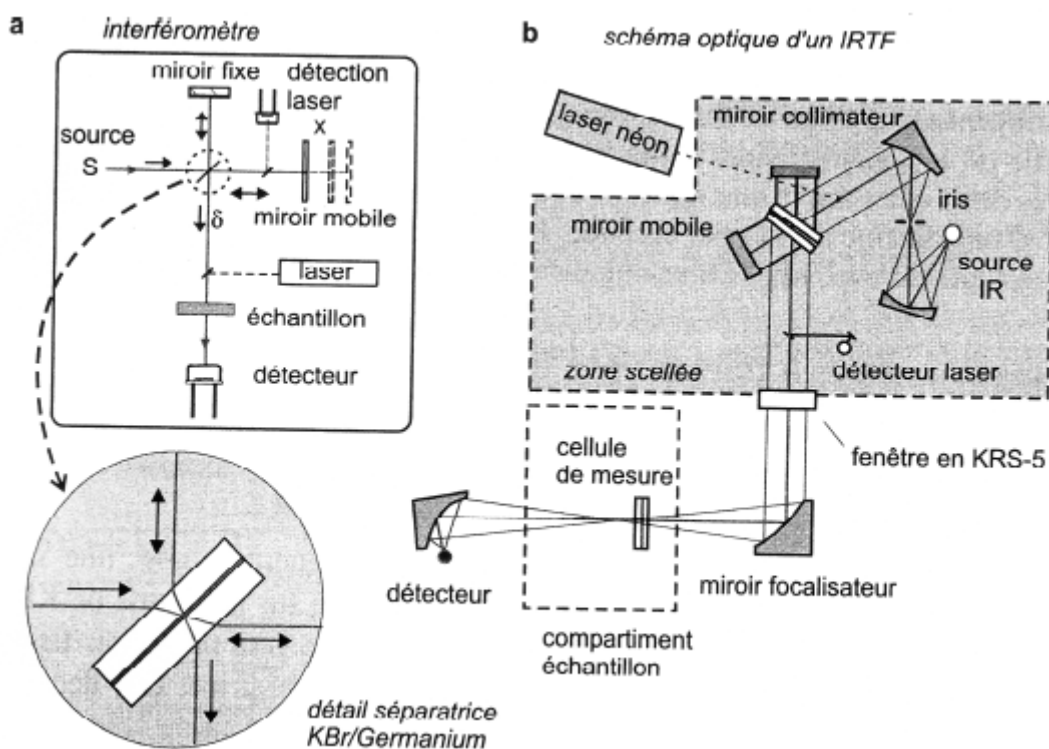


Figure B-7 Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier [119]

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que son absorbance. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson vers la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Analyse de l'oxygène interstitiel dans le silicium cristallin

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet de détecter la concentration en oxygène interstitiel dans le silicium cristallin. En effet, lorsque l'atome d'oxygène se place en position interstitielle, la vibration des liaisons Si-O se produit lorsque l'on envoie sur l'échantillon une radiation de nombre d'onde 1107 cm^{-1} (environ $9 \text{ }\mu\text{m}$ en longueur d'onde). Par conséquent, pour un balayage du spectre infrarouge, le pic d'absorption apparaît à 1107 cm^{-1} , et qui est dû à l'absorption des liaisons Si-O, peut permettre de déterminer la concentration de l'oxygène interstitiel dans le silicium cristallin :

$$[\text{O}_i] = 3,3 \cdot 10^{17} \frac{h}{ep} \quad 2,3$$

où h est la hauteur du pic d'absorbance à 1107 cm^{-1}
 ep est l'épaisseur du matériau traversé par la radiation

Annexe C : les techniques de caractérisations électriques

C-1. Préparation des échantillons

C-1-1. Diode mesa n^+p

Dans ce paragraphe, nous décrivons les étapes de fabrication de diodes au laboratoire IM2NP.

Après une diffusion phosphore d'environ 30 min à 850°C, les plaquettes ont une structure n^+pn^+ . Après avoir protégé une des faces n^+ avec du goudron, l'autre face n^+ est attaquée par une solution nommée CP4 (57 cc HNO_3 , 25 cc CH_3COOH , 18 cc de HF). Sur la face arrière de l'aluminium est déposé par évaporation sous vide et un contact ohmique se forme après un recuit à 400°C pendant 20 min dans l'air. Une diode est ainsi obtenue sur l'ensemble de la plaquette. Des diodes plus petites peuvent être obtenues en déposant du goudron sur les endroits choisis. Le CP4 est aussi utilisé pour éliminer la couche n^+ en dehors des endroits protégés. Les diodes ainsi obtenues ne possèdent pas de contact métallique sur la face avant, mais la conductibilité électrique de la couche n^+ est suffisante pour collecter le photocourant nécessaire aux mesures de longueur de diffusion et aux cartographies LBIC.

C-1-2. Diode MIS (Métal Isolant Semiconducteur)

Ces diodes sont obtenues à une température proche de la température ambiante. Elles sont d'un grand intérêt pour nos études car le matériau n'est pas modifié (pas d'effet getter). Les caractéristiques du matériau brut peuvent être ainsi mesurées.

Une couche d'aluminium de 300 nm d'épaisseur est déposée sur la face arrière. Puis la structure est recuite à 450°C pendant 30 min, pour obtenir un contact ohmique en face arrière.

En face avant, après nettoyage et légère oxydation de la surface, une couche d'aluminium semi-transparente à la lumière (10 nm) est déposée par évaporation thermique sous vide pour les mesures photoélectriques. Pour des mesures capacité-tension, la couche d'aluminium en face avant est plus épaisse, ~250 nm.

C-2. Réponses spectrales : rendement quantique et longueur de diffusion des porteurs minoritaires

Principe

L'étude de la variation du photocourant généré dans un semiconducteur en fonction de la longueur d'onde d'un rayonnement incident permet d'en extraire la réponse spectrale à éclairissement constant ainsi que le rendement quantique interne qui est aussi la réponse spectrale à nombre de photons constant.

GOUDRON

De plus, sachant que la profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau en fonction de la longueur d'onde, il est possible d'évaluer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (notée $L_{n \text{ ou } p}$ dans la suite) qui représente le libre parcours moyen des électrons, ou des trous, dans le matériau.

Théorie

Considérant le cas d'un échantillon semi-infini, la concentration des porteurs à la profondeur z est donnée par :

$$n(z) = \frac{\phi_0 L^2 \cdot \alpha(\lambda)}{D_n (L^2 \cdot \alpha^2(\lambda) - 1)} \left[\exp\left(-\frac{z}{L_n}\right) - \exp(-z \cdot \alpha(\lambda)) \right]$$

où $n(z)$ est solution de l'équation de continuité

$$\left[\frac{n(z)}{\tau_n} - D_n \frac{d^2}{dz^2} n(z) = g(z) \right] \text{ avec } \left[g(z) = \alpha \cdot \phi_0 \exp(-\alpha(\lambda) \cdot z) \right]$$

en tenant compte de la condition limite : $n(0)=0$, la vitesse de recombinaison à la limite de la région de charge d'espace étant quasi infinie et considérant aussi que chaque photon possédant une énergie suffisante $\left(E = \frac{hc}{\lambda} \geq 1,12 \text{ eV} \right)$ crée une paire électron-trou

On arrive ainsi à déterminer le rendement quantique interne RQI qui n'est autre que le rapport entre la concentration de porteurs collectés et celle de porteurs générés soit :

$$\left[RQI = \frac{\text{porteurs collectés}}{\text{porteurs générés}} = D_n \cdot \frac{d}{dz} n(z) \Big|_{z=0} = \frac{L_n \cdot \alpha(\lambda)}{L_n \cdot \alpha(\lambda) + 1} \right]$$

ce qui conduit à

$$\frac{1}{RQI(\lambda)} = \frac{1}{L_n} \cdot \frac{1}{\alpha(\lambda)} + 1 = \frac{1}{L_n} \left(\frac{1}{\alpha(\lambda)} + L_n \right)$$

Traçant $\left[\frac{1}{RQI(\lambda)} \right] = f\left(\left[\frac{1}{\alpha(\lambda)} \right] \right)$ nous obtenons une droite de pente $\left[\frac{1}{L_n} \right]$ dont l'intersection avec

l'axe des abscisses conduit à $\left[L_n = -\frac{1}{\alpha(\lambda_0)} \right]$ où λ_0 est la longueur d'onde pour laquelle

$$\left[\frac{1}{RQI(\lambda)} = 0 \right]$$

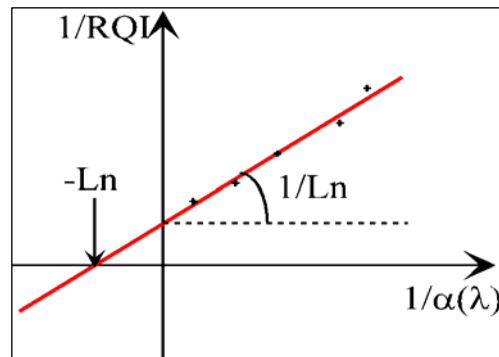


Figure C-4 Détermination graphique de la longueur de diffusion

Dans la pratique on évaluera le nombre de porteurs reçus en mesurant le photocourant par l'intermédiaire d'un transducteur courant-tension. Les courants parasites considérés comme du bruit seront éliminés au moyen d'un modulateur (chopper) et d'un détecteur synchrone.

$$\text{Nombre de porteurs collectés par seconde et par cm}^2 = \left[\frac{I}{q \cdot S} \right]$$

où I est le photocourant, q la charge d'un électron et S la surface éclairée

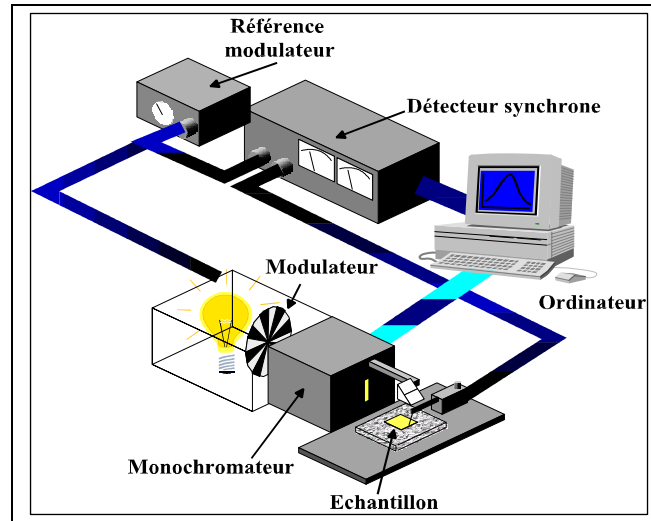


Figure C-5 Schéma synoptique de l'appareillage de mesure de longueur de diffusion

L'énergie de chaque longueur d'onde fournie par le monochromateur a été mesurée grâce à un optomètre au silicium (ce qui prend en compte la variation spectrale du coefficient de réflexion).

La sensibilité spectrale $S(\lambda)$ (exprimée en A/W) et le rendement quantique $RQI(\lambda)$ peuvent être mesurés:

$$S(\lambda) = \frac{\text{densité de photocourant reçu}}{\text{Eclairement incident}} = \frac{\lambda}{hc} \cdot RQI(\lambda)$$

A partir du rendement quantique la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_n ou p du matériau est déterminée en sélectionnant un intervalle de longueurs d'onde réduit, qui dépend de la qualité du matériau (si L_n est grande, il faut utiliser des grandes valeurs de λ) et qui se limite à 5 points de mesures espacés en général de 20nm. Cette valeur de 20nm est en accord avec les performances de notre monochromateur. Une régression linéaire avec un coefficient de confiance permet de s'assurer de la validité des hypothèses simplificatrices qui conduisent à la construction de la figure C-4. Un coefficient d'au moins 0,999 valide les mesures effectuées. Dans ce cas il est possible d'utiliser des lois empiriques donnant les valeurs du coefficient d'absorption :

$$\alpha(\lambda) = \left[\frac{a}{\lambda} - b \right]^2$$

Si $\alpha(\lambda)$ est exprimé en cm^{-1} et λ en μm , les coefficients a et b sont donnés dans le proche infrarouge par le tableau C-1 :

A	B	Domaine de λ	remarques
85,9	77,9	$0,7\mu\text{m} < \lambda < 1,04\mu\text{m}$	moyenne silicium mono et polycristallin
84,732	76,417	$0,8\mu\text{m} < \lambda < 1,06\mu\text{m}$	ASTM

85,015	77,104	$0,85\mu\text{m} < \lambda < 1,05\mu\text{m}$	silicium monocristallin
85,4	77,4	$0,85\mu\text{m} < \lambda < 1,05\mu\text{m}$	silicium polycristallin recuit

Tableau C-1 Coefficients a et b donnant le coefficient d'absorption

$$\alpha(\lambda) = \left[\frac{a}{\lambda} - b \right]^2$$

avec λ en μm et $\alpha(\lambda)$ en cm^{-1}

C-3. LBIC- cartographie en photocourant et longueur de diffusion

Principe de base

Cette technique permet de détecter et de localiser la présence de centres de recombinaison pour les porteurs minoritaires en réalisant des cartographies de photocourant et de contraste LBIC

$$C = \frac{I - I_0}{I_0}$$

où I_0 est une valeur de référence prise par le logiciel lors d'un pré-balayage de l'échantillon.

Elle est non destructrice mais nécessite la présence d'une structure de collecte des porteurs minoritaires (diode MIS ou jonction pn) et d'un contact ohmique sur chacun des deux pôles.

Son principe est schématisé sur la figure C-6 Un faisceau lumineux focalisé éclaire l'échantillon étudié. L'absorption des photons crée des paires de porteurs libres en excès, qui vont diffuser dans le semi-conducteur jusqu'à ce qu'ils soient recombinaisonnés (annihilation d'une paire électron-trou) ou bien collectés par le champ électrique interne de la diode ou de la jonction. Ce sont les porteurs minoritaires collectés par le champ électrique qui constituent le photocourant mesuré dans un circuit externe.

Suivant l'énergie des photons, les porteurs sont créés près de la surface (courte longueur d'onde) ou dans le volume (grande longueur d'onde).

Si la région de génération est délimitée et la répartition des défauts est hétérogène, le signal mesuré dépend de l'emplacement du faisceau. Ainsi, grâce à un balayage de l'échantillon, on obtient une image photoélectrique représentant les centres de recombinaisons.

A partir des valeurs locales de photocourants mesurées à différentes longueurs d'onde, un logiciel calcule la longueur de diffusion locale des porteurs minoritaires, et établit une cartographie de longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

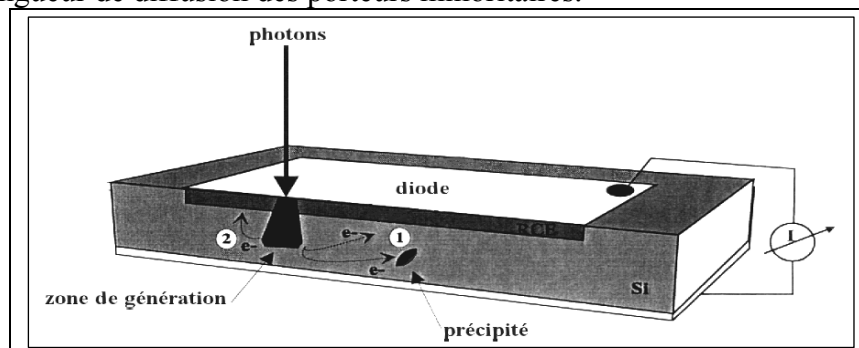


Figure C-6 Principe de fonctionnement de la méthode L.B.I.C.:

- (1) recombinaison des porteurs libres sur des défauts (précipités; dislocations ...)
- (2) diffusion de ces porteurs vers la région de charge d'espace et collecte par la jonction

Montage expérimental

La figure C-7 schématise le montage utilisé au laboratoire. Un faisceau lumineux sortant du monochromateur est repris par deux lentilles qui le focalisent sur un diaphragme. L'image de l'ouverture du diaphragme est projetée sur la surface de l'échantillon à l'aide de l'optique d'un microscope métallographique, pour former un spot de 10 μ m de diamètre. Le faisceau est modulé en amplitude par un modulateur mécanique qui impose la référence de fréquence au détecteur synchrone. L'échantillon est ensuite déplacé sous le microscope par des moteurs pas à pas dont la résolution mécanique est de 1,5 μ m. La longueur des pas habituellement utilisée varie entre 5 et 100 μ m. Leur déplacement est commandé par l'ordinateur. Le courant induit par la photo excitation est mesuré par le détecteur qui transmet l'information à l'ordinateur. On peut ainsi obtenir un balayage en photocourant de l'échantillon et se rendre compte des effets recombinaison des défauts présents dans le matériau.

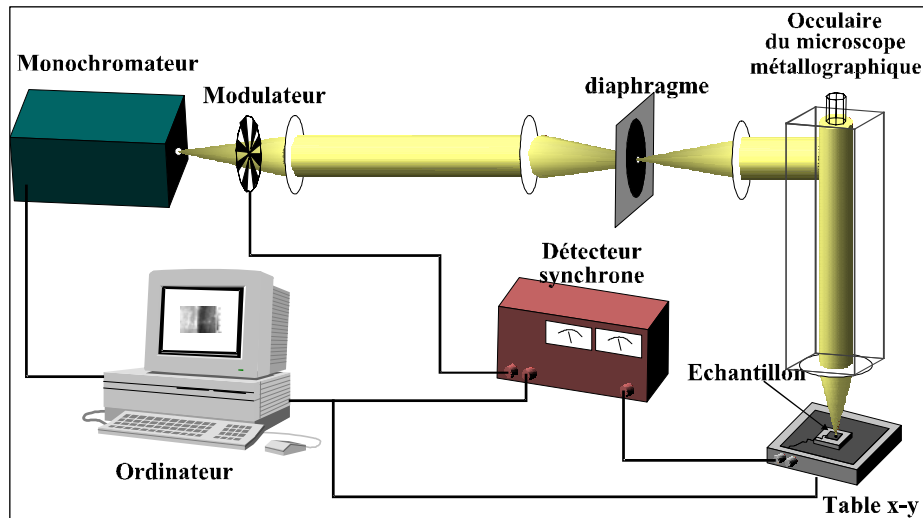


Figure C-7 Montage expérimental du L.B.I.C.

Références bibliographiques

- [1] D. Sarti et R. Einhaus, “*Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 72 (2002) p.27.
- [2] N. Nakamura, H. Baba, Y. Sakaguchi et Y. Kato, “*Boron Removal in Molten Silicon by a Steam-Added Plasma Melting Method*”, Materials Transactions, 45 (3) (2004) p.858.

- [3] E. Fourmond, C. Ndzogha, D. Pelletier, Y. Delannoy, C. Trassy, Y. Caratini, Y. Baluais, R. Einhaus, S. Martinuzzi, I. Périchaud, “*Refining of metallurgical grade silicon for crystalline solar cells*”, Proceedings of the 19th European PVSEC, Paris 2004, p.1017.
- [4] Rapport de l’agence internationale de l’énergie IEA (International Energy Agency), IEA PVPS Task 1, TRENDS IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS, Report IEA-PVPS T1-15:2006.
- [5] W. Hoffmann, « *PV solar electricity industry: Market growth and perspective* », Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) p.3285.
- [6] B. A. Andersson, “*Materials availability for large scale thin-films photovoltaics*”, Prog. Photovolt. Res. Appl, 8 (2000) p.61.
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, “*a new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*”, J. Appl. Phys, 25 (1954) p.676.
- [8] EurObserv’ER 2008, PV News, mars 2008.
- [9] J. Makower, R. Pernic, C. Wilder, «Clean Energy Trends 2008 ».
- [10] J. Bultman, B. Geerligs, “*Solar Grade Silicon : show stopper or infinite source*”, seminar, <http://www.jointsolarpanel.nl/fileadmin/jointsolarpanel/user/documents/seminar2005/bultmanzc05.pdf>, (2005).
- [11] “*Ausbau mit Fragezeichen*”, Neue Energie, mai 2008, p.59.
- [12] H. Flynn, T. Bradford, “*Polysilicon Supply and Demand and Implications for the PV Industry*”, Prometheus Institute (2006).
- [13] M. Schmela, « *Cheap Silicon ?* », Photon international, novembre 2006, p.108.
- [14] B. Ceccaroli, O. Lohne “*Solar Grade Silicon Feedstock*”, in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, A. Luque, S. Hegedus eds, John Wiley, (2003) p.177.
- [15] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. Mc_cormick and H. C. Mollenkopf, “*Impurities in Silicon Solar Cells*”, IEEE Transactions on Electron Devices 27 (1980) p.677.
- [16] S. Dubois, «*Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin* », Thèse, Université Aix Marseille III, 2007.
- [17] A. L. McKelvey, “*Retrograde solubility in semiconductors*”, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) p. 2704.

- [18] F. Trumbore. “*Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon*”, Bell Sys Tech, J. 39 (1960) p.205.
- [19] K. Graff, “*Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*” edition Springer, Berlin, (1995).
- [20] T. F. Ciszek, T. Wang, T. Schuyler, A. Rohatgi, “*Some Effects of Crystal Growth Parameters on Minority Carrier Lifetime in Float-Zoned Silicon*”, J. Electrochem. Soc., Vol. 136, no. 1 (1989) p. 230.
- [21] J. Brody, A. Rohatgi, V. Yelendur, “*Bulk Resistivity Optimization for Low Bulk Lifetime Silicon Solar Cells*”, Progr. Photov. Res.Appl. 9 (2001) p. 273.
- [22] L. J. Gerlign, D. McDonnals, G. Coletti, “*Possible reduction of recombination lifetime due to compensated dopants*”, 17th NREL Workshop on Crystalline Solar Silicon Cells & Modules: Materials and Processes, Vail (Colorado) (2007) p.169.
- [23] S. Dubois, N. Enjalbert, J. P. Garandet, “*Effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon*”, Applied Physics Letters, 93 (2008), 032114.
- [24] M. Rodot, J. E. Bouree, A. Mesli, G. Revel, R. Kishore, S. Pizzini, “*Al-related recombination center in polycrystalline Si*”, J. Appl. Phys. 62 (1987) p.2556.
- [25] R. L. Marchand, C. T. Shah, “*Study of thermally induced deep levels in Al doped Si*”, J. Appl. Phys. 48 (1977) p.336.
- [26] L. J. Geerlign, P. Manshanden, G. P. Wyers, E. J. Øvrelid, O. S. Raaness, A. N. Waernes, and B. Wiersma, “*Specification of solar grade silicon : how common impurities affect the cell efficiency of MC-Si solar cells*” Proceedings of the 20th European PVSEC, Barcelona 2005.
- [27] N. Dutta Gupta, P. Chaudhuri, “*Effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy material deposited under the conditions near the microcrystalline silicon formation region*”, Journal of non Crystalline Solids, 289 (2001) p.168.
- [28] S. Martinuzzi, S. Pizzini, “*Large grain polysilicon substrates for solar cells*”, Advanced silicon and semiconducting silicon-alloy based materials and devices, edited by Johan F A Nijs, (1994) p. 323.
- [29] L. Jinggang, “*Light element impurities and related defects in polycrystalline silicon for photovoltaic application* », thesis, North Carolina State University, (2003).
- [30] F. Dubrous, J. C. Angl  zio, “*Structure and behaviour of metallurgical silicon*”, Electric furnace conference proceedings, (1990) p.241.
- [31] A. Schei, J. Kr.Tuset, H. Tveit, “*Production of high silicon alloys*”, edition Tapir, (1998)

- [32] C. Dumay, “*Etude de l’affinage oxydant du silicium métallurgique et des ferrosiliciums*”, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [33] S. Pizzini, M. Acciarri, S. Binetti, “*From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics*”, Phys. Stat. Sol. (A) 202, No. 15 (2005) p.2928.
- [34] A. I. Nepomnyaschikh, A. V. Zolotaiko, B. A. Krasin, I. A. Eliseev, “*Direct Production of Multicrystalline Solar Silicon from High Purity Metallurgical Silicon*”, Silicon for the Chemical Industry VI, Loen, Norway, 2002.
- [35] Cours de physique de Medi@tice Nancy, http://www.cyber.uhp-nancy.fr/demos/PHYS-02/chap2/cours_2_4.html.
- [36] L. Crossman, J. Baker, “*Polysilicon technology*”, Semiconductor silicon 1977, Electrochem. Soc., (1977) 18.
- [37] M. J. Wild-Scholten, E. A. Alsema, “*Environmental Life Cycle Inventory of Crystalline Silicon Photovoltaic Module Production*”, rapport ECN (2006), http://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/c06002-LCI_data-cSiPV-pub-v1.xls
- [38] S. M. Karabanov, E. B. Trunin, V. V. Prikhodko “*Study of solar-grade silicon production technology by the method of carbothermic reduction*”, Electronic Proceedings of the 19th European PVSEC, Paris, 2004.
- [39] L. J. Geerligs, G. P. Wyers, R. Jensen, O. S. Raaness, A. N. Waernes, S. Santén, A. Reinink, “*Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology*”, 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Breckenridge CO, USA, 11-14 August, 2002.
- [40] E. Enebakk, G. M. Tranell, R. Tronstad, “*A calcium-silicate based slag for phosphorus and boron removal from molten silicon*”, brevet PCT/ NO03 /00091 (2003).
- [41] J. Amouroux, D. Morvan, “*Production of high-purity silicon ingot*” USA Patent 4399116-28/07/1981.
- [42] A. Soric, « *Influence de la polarisation sur la purification du silicium fondu par plasma thermique* », Thèse de doctorat de l’université Pierre et Marie Curie Paris, 2006.
- [43] C. Alemany, C. Trassy, B. Pateyron, K. -I. Li, Y. Delannoy, “*Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 72 (2002) p.41.
- [44] G. Flamant, V. Kurtcuoglu, J. Murray, A. Steinfeld, “[Purification of metallurgical grade silicon by a solar process](#)”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (2006) p.2099.
- [45] T. Shimpo, T. Yoshikawa, K. Morita, “*Thermodynamic Study of the Effect of Calcium on Removal of Phosphorus from Silicon by Acid Leaching Treatment*”, Metallurgical and Materials Transactions B 35 (2004) p.277.

- [46] K. Hanazawa, N. Yuge, Y. Kato, “*Evaporation of Phosphorus in Molten Silicon by an Electron Beam Irradiation Method*”, Materials Transactions, Vol. 45 (2004) p.844.
- [47] G. Burns, J. Rabe, S. Yilmaz, ”*Method of removing impurities from metallurgical grade silicon to produce solar grade silicon*”, brevet PCT/US2004/027846, (2004).
- [48] L. M. Litz, S. A. Ring, R. A. Mercuri, “*Crystallization of pure silicon from molten aluminium*”, Chemical Engineering Progress, Symposium Series, 65(95) (1969) p.91.
- [49] K. Morita, Présentation au 3^{ème} workshop on reactive metal processing, Cambridge, (2007), http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/RMW3/slide/RMW3_08_Morita_H.pdf.
- [50] T. Yoshikawa, K. Morita, “*Boron removal in the solidification refining of Si with Si-Al melt*”, Advanced processing of metals and materials volume 1- Thermo and physicochemical principles, San Diego 2006, p.673.
- [51] M. Garnier, C. Trassy, “*Refining of silicon by plasma jet-induced removal of impurities from surface of molten silicon bath*”, brevet (1999), WO 9932402 A1 19990701.
- [52] J. Donon, H. Lauvray, P. Lay, P. Aubril, “*Polix semicrystalline casting process development*”, Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1984) 296.
- [53] F. Lissalde, Presentation “A world leader for crystal growth equipment” http://neel.cnrs.fr/CRISTECH/exposes/Francois_Lissalde.pdf”.
- [54] PHOTOWATT International S.A.S., 2006, <http://www.photowatt.com/>.
- [55] C. Ndzogha, «*Etude des phénomènes d'échanges dans la purification du silicium par plasma et induction* », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [56] A. Ourmazd, W. Schroter, “*Gettering of metallic impurities in silicon*” Mat. Res. Soc. Symp. Proc.; 36 (1985) 25.
- [57] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, and Y. Nakano, “*Phosphorus gettering in multicrystalline silicon studied by neutron activation analysis*”, Proceedings of the 29th Specialists Conference, New Orleans (IEEE, New York, 2002) p. 285.
- [58] E. Enebakk, K. Peter, B. Raabe, R. Tronstad , “*solar cells*”, brevet PCT/NO2007/000422, (2008).
- [59] S. K. Estreicher, J. L. Hastings, “*Hydrogen-defect interactions in Si*”, Materials Science and Engineering B. 58 (1999) p.31.
- [60] S. K. Estreicher, J. L. Hastings, “*Defect-induced dissociation of H₂ in silicon*”, Phys Rev.B, vol 57 (1998) p.12663.

- [61] B. L. Sopori, K. Jones, X. J. Deng. "*Observation of enhanced hydrogen diffusion in solar cell silicon*", Appl. Phys. Lett. 61 (1992) p.2560.
- [62] A. Chari, M. Aucouturier, "*A study of the majority carrier mobility in hydrogenated boron-doped silicon*", Solid State Communications, 71 (1989) p.105.
- [63] J-C Anglezio, « *Etude du silicium de qualité métallurgique. Définition des nuances les mieux adaptées à la synthèse des silicones* », thèse, université de Paris-sud 1991.
- [64] J. Peng, "*Thermochemistry and constitution of precursor derived Si-(B)-C-N ceramics*", Ph. D. thesis, Stuttgart University, 2002.
- [65] A. L. Yurkov, A. M. Starchenko, B. S. Skida, "*Reaction sintering of boron carbide*", Moscow Institute of Chemical Technology. Translated from russian, No. 12, December, (1989) p.14.
- [66] D. C. Lynch, "*Physical chemistry of silicon production: phosphorus in the arc furnace and catalytic elements in the Rochow process*", Silicon for the chemical industry VII, (2004) p.17.
- [67] C. Dumay, "*Etude de l'affinage oxydant du silicium métallurgique et des ferrosiliciums*", thèse INPG Grenoble, 1995.
- [68] F. M. Livingston, S. Messoloras, R. C. Newman, B. C. Pike, R. J. Stewart, M. J. Binns, W. P. Brown, J. G. Wilkes, "*An infrared and neutron scattering analysis of the precipitation of oxygen in dislocation-free silicon*", Journal of Physics C: Solid State Physics 17(34) (1984) p.6253.
- [69] H. Rong, "*Silicon for the direct process to methylchlorosilane*", Ph. D. thesis, Technical university of Norway, 1992.
- [70] T. Narushima, K. Matsuzawa, M. Mamiya, Y. Iguchi, "*Oxygen solubility in liquid Si-X (X = Sb, B, P and As) Alloys*", Materials Transactions, JIM, vol 36 (6) (1995) p.763.
- [71] K. Abe, T. Matsumoto, S. Maeda, H. Nakanishi, K. Hoshikawa, K. Terashima, "*Oxygen solubility in Si melts: influence of boron addition*", Journal of Crystal Growth 181, (1997), p.41.
- [72] T. Yoshikawa, K. Morita, "*Refining of Si by the solidification of Si-Al melt with electromagnetic force*", ISIJ International, 45(7) (2005) p.967.
- [73] T. Miki, K. Morita, N. Sano, "*Thermodynamics of Phosphorus in Molten Silicon*", Metallurgical and Materials Transactions B, 27B (1996) p.937.
- [74] M. Oletté, "*Elimination of trace elements from ferrous alloys by vacuum treatment*", Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, 57 (1960) p.467.

- [75] N. Yuge, M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba, N. Nakamura, Y. Kato, "*Purification of Metallurgical-Grade Silicon up to Solar Grade*", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 9 (2001) p.203.
- [76] H. C. Theuerer, "*Removal of boron from silicon by hydrogen water vapour treatment*", Journal of Metals, 8 (AIME Trans. 206), (1956) p.1316.
- [77] S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan, J. Amouroux, "*Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath*", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91 (2007) p.1906.
- [78] C. P. Khattak, D. B. Joyce, and F. Schmid, "*Production of Solar Grade (SoG) Silicon by Refining Liquid Metallurgical Grade (MG) Silicon*", Final Report NREL, April 19, 2001.
- [79] P. Ho, J. M. Gee, "*Thermochemical Analysis for Purification of Polysilicon Melts*", Sandia National Laboratories SAND 99-1047, (1999).
- [80] V. Kurtcuoglu, "*Solar Purification of Metallurgical Grade Silicon*", Ph. D thesis, 2002.
- [81] C. Alemany, K-I Li, Y. Delannoy, B. Pateyron, P. Proulx, D. Morvan, C. Trassy, "*Plasma refining of metallurgical silicon: thermodynamic and chemical aspects*", Progress in Plasma Processing of Materials 2003, p.717.
- [82] R. Noguchi, K. Suzuki, F. Tsukihashi, N. Sano, "*Thermodynamics of Boron in Molten Silicon*", Metallurgical and Materials Transactions B, 25B (1994) p.903.
- [83] M. Tanahashi, T. Fujisawa, C. Yamauchi, "*Activity of boron in molten silicon*", Shigen-to-Sozai, 114, n°11 (1998) p.807.
- [84] T. Yoshikawa, K. Morita, "*Thermodynamic Properties of B in Molten Si and Phase Relations in the Si-Al-B System*", Materials Transactions, Vol.46, n°6 (2005) p.1335.
- [85] A. I. Zaitsev, "*Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Si-B System*", Russian Journal of General Chemistry, vol 72, n°2 (2002) p.183.
- [86] S. K. Lim, H. L. Lukas, "*Thermodynamische Optimierung des Systems B-C-Si und seiner Randsysteme*", G. Petzow, J. Tobolski, R. Telle, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hochleistungskeramik, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften, V. Ch, Weinheim, (1995) p.605.
- [87] A. I. Zaitsev, A. D. Litvina, N. E. Shelkova, "*Thermodynamic Properties of Si-P Melts*", High Temperature, Vol 39 (2) (2001) p.227.
- [88] K. Yanaba, M. Akasaka, M. Takeuchi, M. Watanabe, T. Narushima, Y. Iguchi, "*Carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide*", Materials Transactions JIM, vol 38 (11) (1997) p.990.
- [89] T. Narushima, K. Matsuzawa, Y. Mukai, Y. Iguchi, "*oxygen solubility in liquid silicon*", Materials Transactions JIM, vol 35 (8) (1994) p.522.

- [90] K. Abe, K. Terashima, T. Matsumoto, S. Maeda, H. Nakanishi, K. Hoshikawa, “*oxygen solubility in Si melts: influence of carbon addition*”, J. Electrochemical Society, Vol 145 (1) (1998) p.319.
- [91] P. J. Spencer, 2002, based on ASM published diagram, 1996.
- [92] A. Ikari, H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, S. Kimura, “*Influence of hydrogen and oxygen on the melt properties and the crystal growth in silicon*”, Materials Science and Engineering B36 (1996) p.42.
- [93] Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition 2006-2007 edited by D. R. Lide, p.6-196.
- [94] M. Schulz, “*Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds*” Landolt-Börnstein New Series III/22b, edited by M. Schulz, p.207.
- [95] B. V. Linchevskij “*Diffusion of gases in metallic melts*” Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya (5) (1994) p.9.
- [96] Q. Peng, Y. Wang, B. Suo, Q. Shi, Z. Wen, “*On the interconversion pathway of $HBO \leftrightarrow BOH$* ”, journal of Chemical Physics 121 (2) (2004) p.778.
- [97] K. S. Drellishak, “*Partition Functions and Thermodynamic Properties of High Temperature Gases*”, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Illinois, 1963.
- [98] X. Chen, H-P. Li, “*The reactive thermal conductivity for a two-temperature plasma*”, Int. Journal Heat Mass Transfert, 46 (2003) p. 1443.
- [99] C. Gorse, “*Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas des mélanges Ar- H_2 et Ar- N_2* ”, Thèse Université de Limoges, 1975.
- [100] G. Develey, “*Chauffage par induction électromagnétique : technologie*”, Techniques de l'ingénieur, 2000.
- [101] C. Trassy, Y. Delannoy, E. Fourmond, C. Ndzogha, G. Baluais, Y. Caratini, “*Crucible for silicon refining*”, brevet FR 2004-51117, 2005.
- [102] P. Humbert, “*Mise au point d'une installation pilote de purification du silicium par plasma thermique inductif et modélisation des phénomènes de transfert de matière et de chaleur plasma-particule*”, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1991.
- [103] C. Alemany, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, “*Impurity transport in a silicon molten bath under electromagnetic stirring*”, 3th Int Symp on Electromagnetic Processing of Materials EPM, Osaka, Japon, 2000.
- [104] Y. Delannoy, D. Pelletier, J. Etay, Y. Fautrelle, “*Stirring and mass transfert in a l-phase induction system*”, Pamir Conference, edited by A. Alemany, 2002.

- [105] Y. Fautrelle, F. Debray, J. Etay, “*Stirring and mass transfer in a mercury coreless induction furnace*”, Transfert phenomena in magnetohydrodynamic and electroconducting flows, ed. A. Alemany, Ph. Marty, J.P. Thibault, Kluwer acad. pub., 1999.
- [106] B. Saadi, “*Contrôle électromagnétique des transferts de masse aux interfaces liquide/liquide*”, Thèse INP Grenoble, 2006.
- [107] Y. Delannoy, C. Alemany, K. I. Li, P. Proulx, C. Trassy, “*Plasma-refining process to provide solar-grade silicon*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 72 (2002) p.69.
- [108] A. Benhaya, B. Granier, “*High temperature device for the study of the dynamic oxydation of refractory compounds Application to graphite.*” Chem. Engin. Process., 36 (1997) p.433.
- [109] I. Bews, A. Hayhurst, S. Richardson, and S. Taylor, “*Order Arrhenius parameters and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon*”, Combustion and Flame, 124 (2001) p. 231.
- [110] D. Pelletier, “*Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductifs*”, Thèse, INP Grenoble, 2006.
- [111] A. Cuesta, A. Martinez-Alonso et J. Tascon, “*Carbon reactivity in an oxygen plasma : A comparison with reactivity in molecular oxygen*”. Carbon, 39(8) (2001) p. 1135.
- [112] R. Ernst, C. Garnier, P. Petitpas, and C. Trassy. “*2D and 3D numerical modelling of a cold crucible for optimizing of industrial processes*” – Proceedings of HES-07, Padoue, Italia, June 20-22, (2007) p.33.
- [113] J-G. Lacombe, “*Transferts radiatifs dans les plasmas thermiques*”, Thèse INP Grenoble, 2008.
- [114] H. Baba, K. Hanazawa, N. Yuge, Y. Sakaguchi, H. Terashima, F. Aratani, “*Metallurgical purification for production of solar grade silicon from metallic grade silicon*”, European Photovoltaic Solar Energy Conference, (1995), p.390.
- [115] S. Pizzini, F. Borsani, A. Sandrinelli, D. Narducci, F. Allegrett, “*Effect of impurity segregation on the electrical properties of grain boundaries in polycrystalline silicon*”, NATO ASI Series, Series B: Physics (1989), 202(Point Ext. Defects Semicond.), p.105.
- [116] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. Heuer, M. A. Marcus, R. Jonczyk, J. Isenberg, B. L. Zhonghou Cai, S. Heald, W. Warta, R. Schindler, G. Willeke, E. R. Weber, « *Synchrotron-based investigations of the nature and impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells* », journal of Applied Physics 97,(2005) p.074901.
- [117] Michael Stemmern, Thèse Université Aix-Marseille III, 1994.

[118] M. Di Sabatino, A. L. Dons, J. Hinrichs, O. Lohne, L. Arnberg, "*Detection of trace elements in solar grade silicon by mass spectrometry*", 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milano.

[119] F. Rouessac, A. Rouessac, « *Analyse chimique (méthodes et techniques instrumentales modernes)* », Dunod, Paris (2004).